

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 29. Juni 1934

## Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
HUGO FREDHOLM-Lund: Das Verhalten des Magnesiumions zu Ammoniak in wäßriger Lösung. III. Löslichkeitsveränderung einiger Salze in $H_3N$ -haltiger Lösung . . . . .	225
HUGO FREDHOLM-Lund: Das Verhalten des Magnesiumions zu Ammoniak in wäßriger Lösung. IV. Das Gleichgewicht in $H_3N$ -haltigen Mg-Salzlösungen durch die unvollständige Fällung des $Mg(OH)_2$ mittels $H_3N$ . . . . .	235
FR. WEIBKE und W. BARTELS-Hannover: Über Gold-Calcium-Legierungen. Mit 6 Figuren im Text . . . . .	241
WILHELM KLEMM und GEORG FRISCHMUTH-Danzig-Langfuhr: Das System Germanium-Tellur. Mit 2 Figuren im Text . . . . .	249
W. VAN TONGEREN-Utrecht: Einige Bemerkungen zur Methode der Bestimmung der Alkalien in Gesteinen nach Lawrence-Smith . . . . .	252
I. KRITSCHESKY und E. GOLDMANN-Moskau: Das reziproke Salzpaar $NH_4NO_3 + KCl \rightleftharpoons KNO_3 + NH_4Cl$ bei $-10^\circ$ und $-15^\circ C$ . Mit 2 Figuren im Text . . . . .	253
N. JERMOLENKO-Minsk: Der Einfluß von Gelatine auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks. Mit 2 Figuren im Text . . . . .	255
E. H. RIESENFELD-Berlin: Polymerisationsprodukte in konzentriertem Wasserstoffperoxyd. Mit 1 Figur im Text . . . . .	257
G. TAMMANN und G. MORITZ-Göttingen: Die Dichteabnahme des Quarzes beim Reiben. Mit 1 Figur im Text . . . . .	267
EUGEN CHIRNOAGĂ und EUGENIA CHIRNOAGĂ-Bukarest: Die Farbe und Natur von Jodlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln. Mit 7 Figuren im Text . . . . .	273
PAUL NYLÉN-Upsala und OTTO STELLING-Lund: Zur Struktur der Unterphosphorsäure. [Bemerkungen zu der Arbeit von BLASER und HALPERN „Die Oxydation der Unterphosphorsäure durch Brom“] . . . . .	301
PAUL NYLÉN-Upsala: Die Oxydation der Phosphonameisensäure durch Brom und Permanganat. . . . .	304
W. J. MÜLLER-Wien: Zur Theorie der Bleikammerreaktion. III. . . . .	307
WOLDEMAR TILK-Freiberg i. S. und ROBERT HÖLTJE-Danzig-Langfuhr: Über die Abscheidung des Zinns mit Salpetersäure und die Verunreinigung des Zinndioxyds durch Begleitmetalle. Mit 1 Figur im Text . . . . .	314

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- H. DITZ und R. HELLEBRAND: Die Vogel'sche Rhodanidreaktion zum Nachweis von Kobalt neben Eisen. (30. Mai 1934.)
- H. DITZ: Zur Frage der Bestimmung des „wahren“ und „formalen“ Mangan-dioxydgehaltes im Braunstein. (30. Mai 1934.)
- A. SIEVERTS und L. SCHREINER: Das binäre System  $Ni(NO_3)_2-H_2O$  und die  $25^\circ$ -Isotherme des ternären Systems  $Ni(NO_3)_2-HNO_3-H_2O$ . (30. Mai 1934.)
- E. GRUNER: Phosphat- und Arsenathydrate dreiwertiger Elemente. I. Borphosphat- und Borarsenathydrate. (5. Juni 1934.)
- A. RUSSANOW: Über die Herstellung von spektral-reinen Kohlenelektroden. (6. Juni 1934.)
- W. KLEMM und F. DIERKS: Beiträge zur Kenntnis der Verbindungen des Galliums und Indiums. IX. Die Dichten der festen Indium-Halogenide. (7. Juni 1934.)
- W. KLEMM und H. v. VOGEL: Messungen an Gallium- und Indiumverbindungen. X. Über die Chalkogenide von Gallium und Indium. (7. Juni 1934.)
- O. RUFF und M. GIESE: Die Fluorierung des Silbers und Kupfers. (7. Juni 1934.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 218, Heft 3

29. Juni 1934

## Das Verhalten des Magnesiumions zu Ammoniak in wäßriger Lösung. III. Löslichkeitsveränderung einiger Salze in $\text{H}_3\text{N}$ -haltiger Lösung

Von HUGO FREDHOLM

### 1. Wenn das Gleichgewicht



existiert, soll man beim Schütteln von einer  $\text{H}_3\text{N}$ - und  $\text{H}_4\text{N}$ -salzhaltigen Lösung mit einem schwerlöslichen Mg-Salz eine Zunahme der Löslichkeit des Salzes erhalten.

### Theoretisches

2. Nach der Theorie der starken Elektrolyte (BJERRUM, DEBYE und HÜCKEL, BRÖNSTED m. fl.) erhält man eine Änderung der Löslichkeit eines Salzes durch die Gegenwart von einem Elektrolyt in der Lösung, und zwar so, daß im allgemeinen die Löslichkeit des Salzes erhöht wird, wenn der Elektrolyt und das Salz kein gemeinsames Ion haben. Die Änderung der Löslichkeit eines Salzes, die ein Nichtelektrolyt in kleinen Konzentrationen bewirkt, ist dagegen gewöhnlich nur sehr klein. Da es, um das Ausfallen von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zu verhindern, nötig ist, ein  $\text{H}_4\text{N}$ -Salz in einer Menge zuzusetzen, die von den Konzentrationen der gegenwärtigen Ionen und des  $\text{H}_3\text{N}$ :s nebst dem Löslichkeitsprodukt des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bestimmt ist, erhält man einen von dem in einer rein wäßrigen Lösung gültigen verschiedenen Wert des Löslichkeitsproduktes des untersuchten Mg-Salzes. Wird das Löslichkeitsprodukt des Mg-Salzes bei Gegenwart eines  $\text{H}_4\text{N}$ -Salzes der Konzentration  $[\text{H}_4\text{N}^+]$  mit  $P$  bezeichnet, dann ist:

$$[\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{An}^{--}] = P, \quad (1)$$

wo  $[\text{An}^{--}]$  die Konzentration eines zweiwertigen Aniones bezeichnet. Ist die Beständigkeitskonstante des Mg-Amins  $= K$ , so wird erhalten:

$$\frac{[\text{Mg}(\text{H}_3\text{N})]^{++}}{[\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{H}_3\text{N}]} = K. \quad (2)$$

Wenn  $C_{\text{Mg}}$  = die Gesamtkonzentration des Mg in der Lösung ist, erhält man in einfacher Weise:

$$K = \frac{C_{\text{Mg}}^2 - P}{P \cdot [\text{H}_3\text{N}]} \quad (3)$$

für ein Mg-Salz mit zweiwertigem Anion, und

$$K_1 = \frac{C_{\text{Mg}}^3 - P_1}{P_1 \cdot [\text{H}_3\text{N}]} \quad (4)$$

( $P_1$  = das entsprechende Löslichkeitsprodukt) für ein Mg-Salz mit einwertigem Anion.

3. Bei der Ableitung der Formeln ist angenommen, daß die Einwirkung des  $\text{H}_3\text{N}$  auf den Aktivitätskoeffizienten der Ionen vernachlässigt werden kann, was nach dem oben gesagten eine zulässige Approximation sein dürfte, und weiter, daß Hydrolyse oder Autokomplexbildung nicht stattfindet. In den Formeln sind auch nicht die Wasseraktivitäten berücksichtigt. Man könnte ja annehmen, daß eine merkbare Änderung der Löslichkeit dadurch hervorgerufen wird, daß die Aktivität des Wassers verändert wird. Da die Konzentration des Wassers in einer höheren Potenz (wahrscheinlich der 6.) in die Formeln eingehen sollte, könnte eine auch nur geringe Veränderung der Aktivität eine merkbare Veränderung der Löslichkeit bewirken. Wie später gezeigt werden soll, ist dies hier nicht der Fall. Vielmehr fällt diese Wirkung bei den untersuchten Salzen und Konzentrationen zwischen die Fehlergrenzen.

#### Experimentelles

4. Zwei Stammlösungen von gewöhnlich 1 n- $\text{H}_4\text{NCl}$  und 2 n- $\text{H}_3\text{N}$  wurden bereitet. Einige Flaschen mit wohl eingeschliffenem Glasstöpsel wurden während einiger Tage mit verdünnter  $\text{HCl}$ , dann mit Wasserdampf behandelt. Die trockenen Flaschen wurden mit einer genügenden Menge festen, schwerlöslichen Mg-Salzes, sowie mit Lösungen von  $\text{H}_4\text{NCl}$  und  $\text{H}_3\text{N}$  in bekannten Konzentrationen beschickt. Nachdem die Flaschen mit Stöpsel und Gummi-Saughütchen wohl geschlossen waren, wurden sie im Thermostat bei  $18,00^\circ \pm 0,02$  während genügend langer Zeit rotiert.

5. Nachdem der Überschuß an festem Salz sich abgesetzt hatte, wurde ein geeignet großes Volumen abgemessen, in welchem die Mg-Konzentration nach der 8-Oxy-chinolinatmethode<sup>1)</sup> bestimmt wurde. Auch die  $\text{H}_4\text{N}^+$ - und  $\text{H}_3\text{N}$ -Konzentrationen wurden gewöhn-

<sup>1)</sup> H. FREDHOLM, Svensk. Kem. Tidskr. 44 (1932), 79.



lich als Kriterium dafür bestimmt, daß die Bodensubstanz nicht verändert war. Um festes suspendiertes Salz zu vermeiden, wurde die Lösung in der Weise filtriert, daß ein Stückchen dickwandiger Gummischlauch an die Pipettenspitze angesetzt wurde, der an seinem anderen Ende mit einem Wattefilter versehen wurde. Die zuerst durchgegangenen Kubikzentimeter wurden weggegossen, um Fehler durch Adsorption zu vermeiden.

### Naphthalin-2-sulfonsaures Mg

6. Herstellung: Eine Lösung von reinem, umkristallisiertem naphthalin-2-sulfonsauren Na wurde mit der äquivalenten Menge  $\text{MgCl}_2$ -Lösung gefällt, wobei ein blätteriger, weißer Niederschlag erhalten wurde, der abfiltriert, gewaschen, abgesaugt und im Vakuum-exsikkator getrocknet wurde.

Analyse: 0,0839 g bei  $130^\circ\text{C}$  getrocknete Substanz in  $\text{H}_2\text{O}$  gel.  $15,36\text{ cm}^3$  0,1000 n-KBrO<sub>3</sub> ·  $\text{Mg}_{\text{gef.}}$  5,57%;  $\text{Mg}_{\text{ber.}}$  5,55%. Tabelle 1 unten gibt die Ergebnisse einiger Versuche, wo festes naphthalin-2-sulfonsaures Mg mit einer Lösung geschüttelt wurde, die 0,1984 n. an  $\text{H}_4\text{NCl}$  war und  $\text{H}_3\text{N}$  in variierenden Konzentrationen enthielt. Die Bestimmung des Mg wurde immer in  $50,01\text{ cm}^3$  vorgenommen.

Tabelle 1

$\text{H}_3\text{N}$ Äquiv./Liter	0,1000 n-KBrO <sub>3</sub> in $\text{cm}^3$	$C_{\text{Mg}}$ Äquiv./Liter	$K$ nach Formel (4) ber.
—	28,07	0,0140	—
—	27,92	0,0140	—
0,196	30,41	0,0152	1,30
0,196	30,04	0,0150	
0,392	30,78	0,0154	0,91
0,392	31,12	0,0156	
0,588	32,22	0,0161	0,93
0,588	32,47	0,0162	
0,784	34,36	0,0172	1,05
0,784	33,83	0,0169	
1,000	34,96	0,0175	1,02
1,000	35,69	0,0178	

Aus den beiden ersten Werten, d. h.  $C_{\text{Mg}}$  für  $\text{H}_3\text{N} = 0$  ergibt sich

$$P_1 = 2,74 \cdot 10^{-6}.$$

(Als Wert der Löslichkeit des naphthalin-2-sulfonsauren Mg in reinem Wasser wurde erhalten  $L = 0,0100\text{ g Äquiv./Liter.}$ )

Tabelle 2 gibt entsprechende Ergebnisse einiger Versuche, die in derselben Weise ausgeführt wurden wie die der Tabelle 1 mit der Ausnahme, daß eine 0,2976 n-Lösung von  $\text{H}_4\text{NCl}$  angewandt wurde.

Tabelle 2

$\text{H}_3\text{N}$ Äquiv./Liter	0,1000 n-KBrO <sub>3</sub> in cm <sup>3</sup>	$C_{\text{Mg}}$ Äquiv./Liter	$K$ nach Formel (4) ber.
—	30,15	0,0151	—
—	29,69	0,0149	—
0,392	32,96	0,0165	0,90
0,392	33,36	0,0167	
1,000	38,55	0,0193	1,06
1,000	37,76	0,0189	

$$P_1 = 3,38 \cdot 10^{-6}$$

7. Wie aus einer Vergleichung der Tabellen 1 und 2 ersichtlich wird, ist nach der Theorie die Beständigkeitskonstante des gebildeten Amins von der  $\text{H}_4\text{N}$ -Ionenkonzentration unabhängig.

#### Magnesiumcinnamat

8. Herstellung: Zimtsäure wurde mit der äquivalenten Menge NaOH neutralisiert. Das gebildete Na-Cinnamat wurde umkristallisiert und in warmem Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit der äquivalenten Menge  $\text{MgCl}_2$  versetzt. Ein Niederschlag von Mg-Cinnamat wurde erhalten, der bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion gewaschen, dann abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde.

Analyse: 0,1045 g bei 130° C getrocknete Substanz, 26,08 cm<sup>3</sup> 0,1000 n-KBrO<sub>3</sub>. Mg gef.: 7,59%; Mg ber.: 7,59%.

In der Tabelle 3 (S. 229) unten sind die Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt, wobei festes Mg-Cinnamat mit einer Lösung geschüttelt wurde, die  $\text{H}_4\text{NCl}$  und  $\text{H}_3\text{N}$  enthielt. Die beiden ersten Werte der Tabelle beziehen sich auf rein wäßrige Lösungen. Als Wert der Löslichkeit des Mg-Cinnamates in reinem Wasser wird also erhalten: 0,0701 g/Liter.

#### Magnesiumoxalat

9. Herstellung. Eine warme Lösung von  $(\text{H}_4\text{N})_2\text{C}_2\text{O}_4$  wurde mit der äquivalenten Menge  $\text{MgCl}_2$  gefällt. Der Niederschlag wurde über Nacht stehen gelassen, wonach er abgesaugt, bis zum Verschwinden



Tabelle 3

H <sub>4</sub> NCl Äquiv./Liter	H <sub>3</sub> N Äquiv./Liter	KBrO <sub>3</sub> 0,1000 n. in cm <sup>3</sup>	C <sub>Mg</sub> Äquiv./Liter	K nach Formel (4) ber.	K Mittelwert
—	—	28,00	0,0700	—	—
—	—	28,07	0,0702	—	—
0,2994	—	33,81	0,0845	$P = 6,08 \cdot 10^{-3}$	
0,2994	—	33,97	0,0849		
0,2994	0,1996	35,58	0,0889	0,78	0,78
0,2994	0,1996	35,56	0,0889	0,78	
0,2994	0,3992	37,29	0,0932	0,83	0,79
0,2994	0,3992	36,76	0,0924	0,75	
0,2994	0,5988	38,11	0,0953	0,71	0,74
0,2994	0,5988	38,47	0,0962	0,77	
0,2994	0,798	39,17	0,0979	0,68	0,70
0,2994	0,798	39,29	0,0983	0,71	
0,2994	1,000	40,16	0,1004	0,67	0,67
0,2994	1,000	40,14	0,1003 <sub>5</sub>	0,67	

$$K_m = 0,73_5.$$

der Cl-Reaktion gewaschen und schließlich im Vakkumexsikkator getrocknet wurde.

Analyse: 0,2157 g Substanz in verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 50,00 cm<sup>3</sup> gelöst. H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in 9,98 cm<sup>3</sup> und Mg in 9,98 cm<sup>3</sup> bestimmt. 23,58 cm<sup>3</sup> 0,02461 n-KMnO<sub>4</sub>, 23,16 cm<sup>3</sup> 0,1000 n-KBrO<sub>3</sub>. Oxalsäure gefunden 59,31%; berechnet 59,32%. Mg gefunden 16,35%; berechnet 16,39%. Formel Mg(OOC)<sub>2</sub>, 2 aq.

Da MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sich nur langsam zu gesättigter Lösung löst, gern übersättigte Lösung gibt und seines feinkristallinen Zustandes wegen sehr schwer zu filtrieren ist, wurde bei den Bestimmungen größte Vorsicht wahrgenommen. Das MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist in hohem Grade selbstkomplex<sup>1)</sup>. Wenn keine Rücksicht darauf genommen wird, erhält man zu niedrige Werte an der Beständigkeitskonstante des gebildeten Ammoniakates. Die direkt berechneten Werte sind in der Tabelle 4 unten, unter K zusammen aufgeführt. F. KOHLRAUSCH<sup>1, 2)</sup> hat die Leitfähigkeit von Lösungen von MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Konzentrationen bis zur mehrmaligen Übersättigung bestimmt. Für eine gesättigte Lösung von MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wurde die äquivalente Leitfähigkeit

<sup>1)</sup> F. KOHLRAUSCH, Z. phys. Chem. **44** (1903), 243; Z. anorg. Chem. **45** (1905), 294.

<sup>2)</sup> F. KOHLRAUSCH, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissenschaften, Sitzung d. physik.-mathemat. Kl. vom 28. Juli 1904.

= 37,17 cm<sup>2</sup>/Ohm gefunden. Als Werte der Beweglichkeiten von Mg<sup>++</sup> bzw. C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>--</sup>-Ion gibt LANDOLT-BÖRNSTEIN die folgende:

$$1_{1/2}\text{Mg} = 45,5 \text{ cm}^2/\text{Ohm}, \quad 1_{1/2}(\text{COO})_2'' = 62,5 \text{ cm}^2/\text{Ohm},$$

woraus die äquivalente Leitfähigkeit einer unendlich verdünnten Lösung von MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu  $\Lambda_{\infty}^{180} = 108,0 \text{ cm}^2/\text{Ohm}$  berechnet wird. Unter der Annahme, daß event. komplexe Anionen, wie z. B.  $\left[\text{Mg}(\text{OOC})_2\right]^{--}$  angenähert dieselben Beweglichkeiten besitzen wie das Oxalation, kann der Bruchteil undissoziiertes MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> berechnet werden. Nimmt man an, daß die Gegenwart von H<sub>4</sub>NCl bzw. H<sub>3</sub>N in der Lösung des MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nicht sehr viel die Leitfähigkeit des MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> beeinflußt, was natürlich nicht ohne weiteres angenommen werden kann, können die Werte der Leitfähigkeit bei den verschiedenen C<sub>Mg</sub> der Tabelle 4 aus der Tabelle KOHLRAUSCH's interpoliert werden. Nachdem der Dissoziationsgrad bei den verschiedenen Mg-Konzentrationen berechnet ist, werden als Werte der Beständigkeitskonstante die in der Tabelle 5 unter K' angeführten erhalten. Die Tabelle enthält auch die interpolierten Werte der äquivalenten Leitfähigkeit  $\Lambda$  sowie die daraus berechneten Werte des Dissoziationsgrades  $\alpha$ .

10. Wenn man davon ausgeht, daß die Menge undissoziiertes MgC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei variierenden H<sub>3</sub>N-Konzentrationen konstant ist, erhält man als Werte für die Summe:

$$[\text{Mg}^{++}] + [\text{Mg}(\text{H}_3\text{N})]^{++} = C'_{\text{Mg}}$$

die in der Tabelle 5 unter C'<sub>Mg</sub> angeführten. Wird in derselben Weise wie vorher die Beständigkeitskonstante hieraus berechnet, so werden die Werte K'' derselben Tabelle erhalten.

Tabelle 4

H <sub>4</sub> NCl Äquiv./Liter	H <sub>3</sub> N Äquiv./Liter	KBrO <sub>3</sub> 0,1000 n. cm <sup>3</sup>	C <sub>Mg</sub> Äquiv./Liter	K nach Formel (3) ber.
—	—	26,41	0,00661	—
0,0996	—	19,51	0,00976	$P = 9,53 \cdot 10^{-5}$
0,0996	0,1996	19,97	0,00999	0,24
0,0996	0,3999	20,26	0,01013	0,19
0,0996	0,599	20,87	0,01044	0,24
0,0996	0,798	21,00	0,01050	0,20
0,0996	1,000	21,57	0,01079	0,22

$$K_m = 0,22.$$

Wegen der gemachten Approximationen können die Werte, die beim Oxalat erhalten wurden, natürlich in keiner Weise als einwandfrei betrachtet werden. Sie sind jedoch mitgenommen, um den Einfluß der Selbstkomplexbildung zu zeigen.



Tabelle 5

$C_{\text{Mg}}$ Äquiv./Liter	$A$ cm <sup>2</sup> /Ohm	$\alpha$	$K'$	$C_{\text{Mg}}$ Äquiv./Liter	$K''$
0,00976	31,36	0,2904	$P' = 8,04 \cdot 10^{-6}$	0,00283	—
0,00999	31,06	0,2876	1,4	0,00306	0,82
0,01013	30,88	0,2859	1,1	0,00320	0,69
0,01044	30,47	0,2821	1,3	0,00351	0,89
0,01050	30,39	0,2814	1,1	0,00357	0,74
0,01079	30,01	0,2779	1,2	0,00386	0,85
		$K_m' = 1,2$	$K_m'' = 0,80$		

## Versuche mit schwerlöslichen Bariumsalzen

11. Wenn die von  $\text{H}_3\text{N}$  bewirkte Steigerung der Löslichkeit der Mg-Salze auf Komplexbildung beruht und sie keine Aktivitätserscheinung im engeren Sinne ist, ist keine Steigerung der Löslichkeit entsprechender Salze eines Metalles zu erwarten, von dem man weiß, daß es keine oder jedenfalls nur sehr geringe Komplexbildung mit  $\text{H}_3\text{N}$  in wäßriger Lösung gibt. Der Dampfdruck des  $\text{H}_3\text{N}$ :s über seiner wäßrigen Lösung wird nur sehr wenig durch ein Ba-Salz verändert, was darauf deutet, daß keine nennenswerte Ammoniakatbildung bei Ba-Salzen stattfindet.

12. Zwei Reihen von Versuchen wurden genau wie bei den Mg-Salzen ausgeführt. In der einen Reihe wurde Ba-Naphthalin-2-sulfonat, in der anderen Ba-Benzoeat angewandt.

13. Bestimmung von Ba: Weil es schwierig ist, genaue Werte bei der Bestimmung von Ba als Sulfat zu erhalten, besonders wenn fremde Stoffe anwesend sind, wurde Ba über das Chromat bestimmt. L. W. WINKLER<sup>1)</sup> gibt ein Verfahren an, um Ba gravimetrisch zu bestimmen. Genauer und auch schneller auszuführen erwies sich, das in HCl gelöste Chromat nach Zusatz von KJ mit Thiosulfat zu titrieren<sup>2)</sup>. Dagegen ist es nicht nötig, wie TH. STEEL<sup>3)</sup> empfiehlt, mit  $\text{BaCrO}_4$  gesättigtes  $\text{H}_2\text{O}$  beim Auswaschen zu verwenden. Die Löslichkeit des  $\text{BaCrO}_4$  ist so gering<sup>2)</sup>, daß kein Fehler beim Verwenden geeigneter Mengen vom Niederschlag und Waschwasser entstehen kann. Um möglichst genaue Werte zu erhalten, wurde beim Freimachen des Jodes aus dem KJ und beim Titrieren in derselben Weise verfahren, wie bei der Titerstellung von Thiosulfatlösung mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  nach ZUKOWSKI<sup>4)</sup>. Die Bestimmung von Ba wurde folgender-

<sup>1)</sup> L. W. WINKLER, Z. angew. Chem. **30** (1917), 302.

<sup>2)</sup> J. WADDEL, Analyst **43** (1918), 287.

<sup>3)</sup> TH. STEEL, Analyst **44** (1919), 29.

<sup>4)</sup> F. P. TREADWELL, Lehrb. d. anal. Chem. **2** (1923), 554.

maßen ausgeführt. 0,0007—0,003 g äquivalente Ba wurden herausgenommen, die Lösung zu 100 cm<sup>3</sup> verdünnt und 10 cm<sup>3</sup> 1 n-Essigsäure zugesetzt. Die Lösung wurde bis zum Kochen erhitzt, dann wurde 10 cm<sup>3</sup> 10%iger K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lösung tropfenweise zugesetzt. Ein Überschuß an K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> färbt die Lösung orange. Nach 3—4 Minuten Kochen wurde die Lösung über Nacht stehen gelassen. Der Niederschlag wurde mittels eines Porzellantieglers A:1 abfiltriert und mit etwa 50 cm<sup>3</sup> kaltem Wasser gewaschen, dann wurde er in 2 n-HCl gelöst. In einem 750 cm<sup>3</sup>-Kolben wurden 1—2 g KJ in möglichst wenig Wasser gelöst. Einige Kubikzentimeter 2 n-HCl und dann das in HCl gelöste BaCrO<sub>4</sub> wurde zugesetzt. Nachdem die Lösung auf 600 cm<sup>3</sup> verdünnt war, wurde mit 0,1 n-Thiosulfat mit Stärke als Indikator titriert. Da die Blindprobe weniger als 0,02 cm<sup>3</sup> Thiosulfat verlangte, wurde keine Korrektur dafür angebracht.

14. Um die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, wurde Ba in 9,98 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 3,6661 g umkristallisierten BaCl<sub>2</sub> zur Analyse von Kahlbaum in 300,0 cm<sup>3</sup> bestimmt.

Analyse 1: 14,96 cm<sup>3</sup> 0,1000 n-Thiosulfat. Gehalt der BaCl<sub>2</sub>-Lösung gef. 0,0999 Äquiv./Liter, ber. 0,1000 Äquiv./Liter.

Analyse 2: 14,97 cm<sup>3</sup> 0,1000 n-Thiosulfat. Gef. 0,1000 Äquiv./Liter.

Es wurde auch untersucht, inwieweit ein Fehler durch Absorption von überschüssigem Fällungsmittel entstehen kann. Bis 150% Überschuß an K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> erreichte der Fehler nicht mehr als 0,2%.

#### Naphthalin-2-sulfonsaures Ba

15. Herstellung wie bei naphthalin-2-sulfonsaurem Mg.

Analyse: 0,1831 g bei 130°C getrocknetem Salz in 0,1 n-Essigsäure zu 100 cm<sup>3</sup> gelöst. 9,94 cm<sup>3</sup> 0,1000 n-Thiosulfat. Ba gef. 24,86%. Ba ber. 24,91%.

16. Tabelle 6 gibt die Ergebnisse einiger Versuche, wo festes naphthalin-2-sulfonsaures Ba bei 18,0° ± 0,02 mit reinem H<sub>2</sub>O sowie mit Lösungen von H<sub>4</sub>NCl und H<sub>3</sub>N geschüttelt wurde. Das Volumen, in dem Ba bestimmt ist, ist in der dritten Kolumne unter *v* enthalten.

Tabelle 6

H <sub>4</sub> NCl Äquiv./Liter	H <sub>3</sub> N Äquiv./Liter	<i>v</i> cm <sup>3</sup>	0,1000 n-Thio- sulfat cm <sup>3</sup>	<i>C</i> <sub>Ba</sub> Äquiv./Liter
—	—	60,01	8,44	0,00938
0,0996	—	50,03	9,02	0,0120
0,0996	0,539	50,03	9,06	0,0121
0,0996	0,897	50,03	9,40	0,0125



## Bariumbenzoeat

17. Herstellung: 50 g Benzoesäure wurden mit NaOH neutralisiert. Nachdem die Lösung filtriert und das Na-Benzoeat umkristallisiert war, wurde mit der äquivalenten Menge  $\text{BaCl}_2$  gefällt. Der erhaltene blätterig kristalline Niederschlag wurde zum Verschwinden der Cl-Reaktion gewaschen, abgesaugt und im Vakuumexsikkator über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet.

Analyse: 0,1615 g bei  $130^\circ\text{C}$  getrocknetem Ba-Benzoeat in 0,1 n-Essigsäure zu  $100\text{ cm}^3$  gelöst.  $12,74\text{ cm}^3$  0,1000 n-Thiosulfat. Ba gef. 36,13%; Ba ber. 36,20%.

18. Wie beim naphthalin-2-sulfonsauren Ba wurde die Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  und in  $\text{H}_4\text{NCl}$ - und  $\text{H}_3\text{N}$ -haltigen Lösungen bestimmt. Das Volumen, in dem Ba bestimmt wurde, war immer  $9,98\text{ cm}^3$ . Tabelle 7 enthält die erhaltenen Werte.

Tabelle 7

$\text{H}_4\text{NCl}$ Äquiv./Liter	$\text{H}_3\text{N}$ Äquiv./Liter	0,1000 n-Thiosulfat $\text{cm}^3$	$C_{\text{Ba}}$ Äquiv./Liter
—	—	38,96	0,2597
0,1992	—	41,28	0,2752
0,1992	0,539	41,33	0,2755
0,1992	0,897	41,36	0,2757

19. Beim Ba-Benzoeat wurde ein zwischen den Fehlergrenzen konstanter Wert der Löslichkeit erhalten, wenn der Gehalt an  $\text{H}_3\text{N}$  von 0—0,9 Mol/Liter variiert wurde. Das Ba-Naphthalin-2-sulfonat gibt unter denselben Bedingungen zwar eine Steigerung der Löslichkeit bei wachsendem Gehalt an  $\text{H}_3\text{N}$ , die Steigerung ist aber viel kleiner als bei den entsprechenden Mg-Salzen.

**Bestimmung der Löslichkeit schwerlöslicher Mg-Salze in verdünnten wäßrigen Methanollösungen**

20. Wie schon hervorgehoben wurde, ist die Änderung der Löslichkeit der Mg-Salze von mehreren Ursachen bestimmt. Außer der Wirkung, die auf der Bildung von Ammoniakaten beruht, gibt es auch eine rein physikalische Wirkung, die mit der Änderung des Lösungsmittels durch Zusatz von  $\text{H}_3\text{N}$  bedingt ist, sowie eine Wirkung der verschiedenen Aktivität des Wassers. Obwohl die Versuche mit Ba-Salzen hierüber einigen Aufschluß geben, wäre es denkbar, daß man es hier mit einem Ausgleich der verschiedenen Wirkungen zu tun hätte.

21. Um ein Maß der Größe der Wirkung zu erhalten, die auf der Veränderung des Lösungsmittels durch Zusatz von  $\text{H}_3\text{N}$  be-

ruht, sind Versuche mit denselben Mg-Salzen wie vorher ausgeführt worden, wo das  $\text{H}_3\text{N}$  gegen Methanol, das physikalisch dem  $\text{H}_3\text{N}$  ähnlich ist, aber unter den gegebenen Bedingungen mit Mg keine Komplexe geben kann.

22. Eine 1,98 m-Lösung von destilliertem, reinem neutralen  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde bereitet. Der Gehalt wurde aus der Dichte nach C. P. KLASON und E. NORLIN<sup>1)</sup> bestimmt. Die Ergebnisse der Versuche, die mit Mg-Cinnamat und Mg-Naphthalin-2-sulfonat ausgeführt wurden, sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Bestimmung in  $10,00\text{ cm}^3$  der Lösung beim Mg-Cinnamat, beim Mg-Naphthalin-2-sulfonat dagegen in  $30,03\text{ cm}^3$  der Lösung mit Ausnahme der ersten Probe, in welcher die Bestimmung in  $50,03\text{ cm}^3$  geschehen ist.

Tabelle 8

Salz	$\text{CH}_3\text{OH}$ Mol/Liter	0,1000 n-KBrO <sub>3</sub> $\text{cm}^3$	$C_{\text{Mg}}$ Äquiv./Liter	$C_{\text{Mg}}$ Mittelwert
Mg- Cinnamat	—	28,06	0,0702	0,0703
	—	28,13	0,0703	
	0,594	28,02	0,0701	0,0703
	0,594	28,26	0,0704	
	0,990	28,27	0,0707	0,0706
	0,990	28,16	0,0704	
Mg- Naphthalin- 2-sulfonat	—	20,04	0,0100	0,0100
	0,594	11,82	0,0098	0,0098
	0,594	11,72	0,0098	
	0,990	11,94	0,0100	0,0100
	0,990	12,03	0,0100	

23. Die Löslichkeit schwerlöslicher Mg-Salze in verdünnter wäßriger  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösung ist nicht oder nur sehr wenig von der Löslichkeit in reinem Wasser verschieden. Die rein physikalische Wirkung sollte hiernach unter den gegebenen Bedingungen vernachlässigt werden können.

#### Zusammenfassung

Aus der Steigerung der Löslichkeit schwerlöslicher Mg-Salze beim Zusatz von  $\text{H}_3\text{N}$  wird die Größe der Ammoniakatbildung berechnet. Der chemische und der physikalische Effekt werden diskutiert und die Größe des letzten durch Bestimmung der Löslichkeit von schwerlöslichen Ba-Salzen in  $\text{H}_3\text{N}$ -haltiger Lösung sowie von Mg-Salzen in verdünntem wäßrigen  $\text{CH}_3\text{OH}$  untersucht.

<sup>1)</sup> C. P. KLASON u. E. NORLIN, Arkiv f. Kemi, mineralogi och geologi 2 (1906), 7.

**Lund**, Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung. November 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1934.

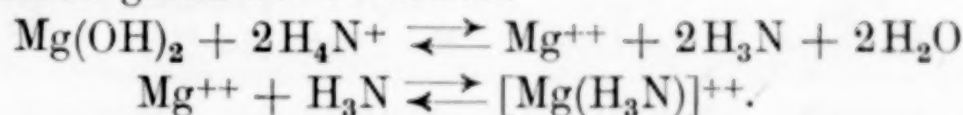


## Das Verhalten des Magnesiumions zu Ammoniak in wäßriger Lösung. IV.

### Das Gleichgewicht in $\text{H}_3\text{N}$ -haltigen Mg-Salzlösungen durch die unvollständige Fällung des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mittels $\text{H}_3\text{N}$

Von HUGO FREDHOLM

1. Das Gleichgewicht in  $\text{H}_3\text{N}$ -haltigen Mg-Salzlösungen kann folgendermaßen geschrieben werden:



Die Konstanten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_x$  sind durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$\begin{aligned}[\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{OH}']^2 &= K_1 \\ [\text{H}_4\text{N}^+] \cdot [\text{OH}'] &= K_2 [\text{H}_3\text{N}] \\ \frac{[\text{Mg}(\text{H}_3\text{N})]^{++}}{[\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{H}_3\text{N}]} &= K_x.\end{aligned}$$

Werden dieselben Bezeichnungen wie vorher<sup>1)</sup> angewandt, die Menge nicht dissoziiertes  $\text{Mg}(\text{OH})'$  gegen  $[\text{Mg}^{++}]$  und  $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{N})]^{++}$  vernachlässigt (vgl. unten), und Rücksicht auf die Aktivitätsänderungen genommen, so wird erhalten:

$$\frac{f \text{Mg}(\text{H}_3\text{N})^{++}}{f \text{Mg}^{++} \cdot f \text{H}_3\text{N}} \cdot \frac{[\text{Mg}(\text{H}_3\text{N})]^{++}}{(C_{\text{Mg}^{++}} - [\text{Mg}(\text{H}_3\text{N})]^{++}) \cdot (C_{\text{H}_3\text{N}} - [\text{Mg}(\text{H}_3\text{N})]^{++})} = K_x \quad (1)$$

und

$$\frac{f \text{Mg}^{++} \cdot f \text{H}_3\text{N}}{f \text{H}_4\text{N}^+} \cdot \frac{(C_{\text{Mg}^{++}} - [\text{Mg}(\text{H}_3\text{N})]^{++}) \cdot (C_{\text{H}_3\text{N}} - [\text{Mg}(\text{H}_3\text{N})]^{++})}{[\text{H}_4\text{N}^+]^2} \cdot K_x^2 = K_1 \quad (2)$$

wo  $f$  den Aktivitätskoeffizient bedeutet.

2. J. M. LOVÉN<sup>2)</sup>, W. HERZ und G. MUHS<sup>3)</sup> und F. P. TREADWELL<sup>4)</sup> berechnen aus den Gleichgewichtskonzentrationen von  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{H}_4\text{N}^+$  und  $\text{H}_3\text{N}$  die Löslichkeit des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $C$ , mittels des einfach abgeleiteten Ausdruckes:

<sup>1)</sup> H. FREDHOLM, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 212.

<sup>2)</sup> J. M. LOVÉN, Z. anorg. Chem. **11** (1895), 404.

<sup>3)</sup> W. HERZ u. G. MUHS, Z. anorg. Chem. **38** (1904), 138.

<sup>4)</sup> E. P. TREADWELL, Z. anorg. Chem. **37** (1903), 326.

$$C = \sqrt[3]{C_{\text{Mg}} \cdot \left( \frac{C_{\text{H}_3\text{N}} \cdot k_2}{2[\text{H}_4\text{N}^+]} \right)^2} \quad (3)$$

$$K_1 = 4 \cdot C^3$$

und erhalten dabei ziemlich gute Konstanz von  $C$ , und zwar sowohl mit dem Nitrat, Chlorid, Rhodanid, Azetat und Sulfat. Sie schließen daraus, daß es keine Komplexbildung zwischen  $\text{Mg}^{++}$  und  $\text{H}_3\text{N}$  gibt.

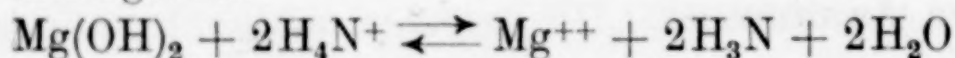
3. Die von LOVÉN und HERZ und MUHS gefundenen Werte sind in der Tabelle 1 wiedergegeben, jedoch sind die bei der Berechnung von  $C$  nach (3) angewandten Werte von  $K_2$  durch Interpolation zwischen diejenigen von LUNDÉN<sup>1)</sup> für verschiedene Temperaturen bestimmten erhalten worden.

Tabelle 1

Verf.	$C_{\text{Mg}}$ Mol/Liter	$C_{\text{H}_3\text{N}}$ Mol/Liter	$\text{H}_4\text{N}$ Mol/Liter	Temp. in °C	$K_2$	$C \cdot 10^4$
LOVÉN	0,03762	0,0189	0,00655	10	$1,63 \cdot 10^{-5}$	2,8
	0,03746	0,0193	0,00615			2,9
	0,02336	0,0414	0,0095			3,1
	0,0219	0,0394	0,0115			2,6
	0,01865	0,2209	0,0479			3,0
	0,00849	0,0662	0,0101			2,7
	0,008415	0,0658	0,0105			2,9
HERZ und MUHS	0,156	0,312	0,388	29	$1,91 \cdot 10^{-5}$	2,1
	0,108	0,216	0,250			1,9
	0,089	0,178	0,172			2,1
	0,0638	0,1276	0,106			2,0
	0,049	0,098	0,077			1,9

4. Eine Betrachtung von (2) ergibt indessen, daß solch eine Komplexbildung die Konstanz von  $K_1$  und  $C$  nicht sehr beeinflussen kann, soweit die Komplexbildung nicht sehr stark ist, d. h.  $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{N})]^{++}$  sich  $C_{\text{Mg}}$  und  $C_{\text{H}_3\text{N}}$  nähert. Berechnen wir die Größe  $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{N})]^{++}$  mit Hilfe von den Werten der Beständigkeitskonstante des Mg-Ammoniakates, die durch die Bestimmung der Löslichkeitssteigerung schwerlöslicher Mg-Salze durch die Gegenwart von  $\text{H}_3\text{N}$  erhalten sind, so finden wir für  $C_{\text{Mg}} = C_{\text{H}_3\text{N}} = 0,1$  Mol/Liter,  $[\text{Mg}(\text{H}_3\text{N})]^{++} = 0,008$ , d. h. 8% von dem anwesenden  $\text{H}_3\text{N}$  bzw. Mg ist komplex gebunden.

5. Um die von verschiedenen Forschern gemachten Versuche über das Gleichgewicht



zu kontrollieren, wurden von mir einige Bestimmungen mit größter Sorgfalt ausgeführt.

<sup>1)</sup> H. LUNDÉN, Ahrens chem. u. chem.-techn. Vorträge (1909), 1.



Gefäße, Präparate und Lösungen: Alle Gefäße, die in Berührung mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  kamen, waren paraffiniert. Meßkolben und Pipetten waren genau ausgewogen. Das  $\text{H}_4\text{NCl}$  und das  $\text{MgCl}_2$  waren Kahlbaum zur Analyse und wurden nochmals gereinigt. Die  $\text{H}_3\text{N}$ -Lösung wurde wie vorher<sup>1)</sup> und das  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in der Weise bereitet, daß etwa 1 n- $\text{MgCl}_2$  in eine paraffinierte Flasche mit der äquivalenten Menge kohlensäurefreier Natronlauge gefällt wurde. Der Niederschlag wurde während 5 Tagen geschüttelt, dann saugfiltriert und mit ausgekochtem, destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  in kohlensäurefreier Luft gewaschen. Unter denselben Vorsichtsmaßregeln wurde der Niederschlag nochmals aufgeschlemmt, während 3 Tagen geschüttelt, filtriert, gewaschen und schließlich im Exsikkator über Natronkalk und Kali aufbewahrt. Alle Lösungen wurden mit kohlensäurefreiem, destilliertem Wasser bereitet.

6. Weil es von Interesse ist, das Gleichgewicht von beiden Seiten zu studieren, wurden einige Versuche in der Weise gemacht, daß eine  $\text{MgCl}_2$ -Lösung mit  $\text{H}_3\text{N}$  und bisweilen mit einer geringen Menge  $\text{H}_4\text{NCl}$  versetzt wurde. Diese Versuche sind in der Tabelle 2 mit I bezeichnet. Die mit II bezeichneten wurden so ausgeführt, daß eine  $\text{H}_4\text{NCl}$ -Lösung mit auf die soeben genannte Weise bereitetem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  geschüttelt wurde. Die Lösungen wurden im Thermostat bei  $18,00 \pm 0,02$  während 2 Tagen bis 1 Woche geschüttelt. Nachdem die Lösung so lange im Thermostat gestanden hatte, daß das  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sich abgesetzt hatte, wurden 3 Proben mit einer Pipette herausgenommen, deren Spitze mit einem Filter versehen war. Die zuerst durchgegangenen Kubikzentimeter wurden weggegossen. In den Proben wurde Mg,  $\text{H}_3\text{N}$  und  $\text{H}_4\text{N}^+$  bestimmt.

Tabelle 2

	$C_{\text{H}_3\text{N}}$ Mol/Liter	$\text{H}_4\text{N}^+$ Mol/Liter	$C_{\text{Mg}}$ Mol/Liter	$C \cdot 10^4$ Mol/Liter
I	0,0637	0,0409	0,0317	1,8
	0,0369	0,0228	0,0338	1,9
	0,0308	0,0220	0,0410	1,8
	0,0760	0,0285	0,0120	1,9
	0,0357	0,0167	0,0175	1,8
II	0,1024	0,0952	0,0512	1,7
	0,0577	0,0411	0,0289	1,7
	0,0391	0,0201	0,0196	1,8

Der Wert LUNDÉNS für  $K_2^{180} = 1,77 \cdot 10^{-5}$  ist bei den Berechnungen benutzt worden.

<sup>1)</sup> H. FREDHOLM, l. c.

7. Wenn das  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , die feste Phase der Versuche, genau definiert wäre, könnte man, die Aktivitätskonstante des  $\text{Mg}^{++}$  als bekannt vorausgesetzt, den Komplexitätsgrad aus den Gleichgewichtskonzentrationen berechnen. Die Untersuchungen, die von J. K. GJALDBAEK<sup>1)</sup> über die Löslichkeit des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gemacht sind, geben an die Hand, daß das  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in zwei Modifikationen existiert, eine stabile mit dem Löslichkeitsprodukt  $10^{-10.93}$  oder  $1,2 \cdot 10^{-11}$  und eine labile, deren Löslichkeitsprodukt  $= 10^{-9.2}$  oder  $6 \cdot 10^{-10}$  ist. (Die Werte sind jedoch nicht ganz einwandfrei, vgl. unten.) Das labile  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wird immer zuerst erhalten, wenn man Mg-Salze mit Basen fällt, bei Hydratation von MgO und durch Umsetzung zwischen metallischem Mg und Wasser, während die stabile Modifikation aus der labilen gebildet wird. Diese Umwandlung, die bei größeren Konzentrationen von Mg rasch vor sich geht, kann bei kleineren Konzentrationen von Mg sehr langsam verlaufen. Im allgemeinen hat man es also bei einer Versuchsmethode nach Lovén, Herz und Muhs und Treadwell mit einem Gemisch von labilem und stabilem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zu tun. Das  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  setzt sich auch nach GJALDBAEK schnell mit der Kieselsäure des Glases um, weshalb man nur in paraffinierten Glasgefäßen arbeiten soll. Schließlich kommt auch hinzu, daß das  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in wäßriger Lösung nur unvollständig dissoziiert ist. Die 2. Dissoziationskonstante erhält nach GJALDBAEK den Wert  $10^{-2.1}$ , wenn man die erste  $= \infty$  annimmt, weshalb die Löslichkeiten der verschiedenen Modifikationen die Werte

$L_{\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ stab.}} = 1.61 \cdot 10^{-4}$  und  $L_{\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{ lab.}} = 7,0 \cdot 10^{-4}$  Mol/Liter erhalten.

8. Bei der Berechnung von diesen Werten aus dem Versuchsstoff, der durch elektrometrische Bestimmung der OH-Ionenaktivität in mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gesättigten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen der Konzentrationen 0,5 mol. bis 0,000276 mol. hervorgeht, hat GJALDBAEK die 3. Wurzelformel BJERRUMS angewandt, um die Aktivitätskoeffizienten des  $\text{Mg}^{++}$  und  $\text{OH}^-$  zu erhalten. Bei ein- und zweiwertigen Ionen erhält man nach L. Ebert<sup>2)</sup> gute Übereinstimmung zwischen den Werten des Aktivitätskoeffizienten, die nach den Formeln BJERRUM's und DEBYE-HÜCKEL's<sup>3)</sup> erhalten werden. Die Konstante  $k$  der BJERRUM'schen Formel:

$$-\log f = n \cdot k \cdot \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}}$$

<sup>1)</sup> J. K. GJALDBAEK, Z. anorg. u. allg. Chem. **144** (1925), 145 u. 269.

<sup>2)</sup> L. EBERT, Z. Elektrochem. **30** (1924), 65.

<sup>3)</sup> P. DEBYE u. E. HÜCKEL, Phys. Ztschr. **24** (1923), 185.



wählt jedoch GJALDBAEK ziemlich willkürlich. Für das  $\text{Mg}^{++}$  wird der Wert 0,5 gewählt, weil die Variationen in dem gesuchten Löslichkeitsprodukt dadurch am besten eliminiert werden. Dann kann man natürlich nicht, wie behauptet wird, mittels der 3. Wurzelformel die Änderungen der Ionenaktivitäten eliminieren, die auf interionischen Kräften beruhen, während die durch Hydratbildung oder Komplexbildung bedingten nicht berührt werden. Dasselbe gilt natürlich auch prinzipiell für die Formel von DEBYE-HÜCKEL.

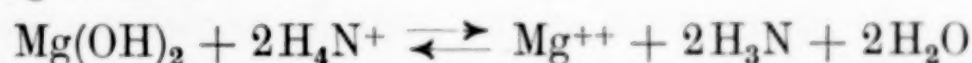
9. Daß die Wirkung dieses unsicheren Aktivitätskoeffizienten bedeutend ist, geht aus der Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3

Konzentration der Lösung	$[\text{Mg}^{++}] \cdot (\text{OH}')^2$	$f_{\text{Mg}} \cdot [\text{Mg}^{++}] \cdot (\text{OH}')^2$
0,5 m- $\text{MgCl}_2$ . . . . .	10,32	11,33
0,1 m- $\text{MgCl}_2$ . . . . .	10,36	10,95
0,02 m- $\text{MgCl}_2$ . . . . .	10,51	10,88
0,004 m- $\text{MgCl}_2$ . . . . .	10,61	10,91
0,0008 m- $\text{MgCl}_2$ . . . . .	10,77	10,98
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	10,65	10,92

[ ] = Konzentrationen, ( ) = Aktivitäten.

10. Wenn die  $[\text{OH}']$  bekannt wäre, könnte man aus den Versuchen GJALDBAEKS die Werte des Produktes  $K_1 = [\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{OH}']^2$  für verschiedene Konzentrationen oder Ionenstärken berechnen und dann diese Werte mit denen vergleichen, die bei der Untersuchung des Gleichgewichtes:



für dieselben Ionenkonzentrationen oder Ionenstärken desselben Produktes erhalten werden. GJALDBAEK mißt aber die  $(\text{OH}')$ . Mittels der ebenfalls recht unsicheren Formel:

$$-\log f_{\text{OH}} = 0,2 \sqrt[3]{C_{\text{Ion}}}$$

können die  $[\text{OH}']$  nicht hinreichend genau berechnet werden, um aus der erhaltenen Übereinstimmung Schlüsse zu ziehen.

11. Schließlich ist zu erwähnen, daß die Wirkung der  $\text{Mg}^{++}$ -Ammoniakbildung nur bei den höchsten Konzentrationen (vgl. Tabelle 2) eine Einheit der zweiten Ziffer erreicht, was eine Berechnung mit Hilfe der in anderer Weise bestimmten Beständigkeitskonstante ergibt.

### **Zusammenfassung**

Die Gleichungen, die das Gleichgewicht in  $\text{H}_3\text{N}$ -haltigen Mg-Salzlösungen bestimmen, werden aufgestellt. Bestimmungen der Gleichgewichtskonzentrationen werden sorgfältig ausgeführt. Die Möglichkeit, aus derartigen Bestimmungen über die Ammoniakbildung Schlüsse zu ziehen, wird kritisch diskutiert.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. SVEN BODFORSS, Lund, meinen Dank für das fördernde Interesse auszusprechen, das er an dieser Untersuchung gezeigt hat.

**Lund**, *Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung, November 1933.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1934.



## Über Gold-Calcium-Legierungen

Von FR. WEIBKE und W. BARTELS

Mit 6 Figuren im Text

Die bei der raumchemischen Auswertung von Legierungen extrem edler und unedler Metalle erhaltenen Ergebnisse<sup>1)</sup> ließen es wünschenswert erscheinen, die besonders an den intermetallischen Verbindungen des Silbers mit Calcium, Strontium und Barium<sup>2)</sup> gewonnenen Erfahrungen zu erhärten. Das Auftreten intermetallischer Verbindungen ließ sich in Analogie zum Silber auch in den Systemen der Erdalkalimetalle mit Gold erwarten; auf Anregung von Herrn Prof. Dr. W. BILTZ untersuchten wir zunächst das Zustandsdiagramm des Systems Gold-Calcium.

Als Ausgangsmaterial diente Feingold von HERAEUS und Calcium von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Bitterfeld, das durch Hochvakuumdestillation gereinigt und in kohlenstoffarmen Eisentiegeln unter Argon niedergeschmolzen wurde<sup>3)</sup>. Die Herstellung der Legierungen geschah bei Zusammensetzungen mit höchstens 60 At.-% Ca in unglasierten Porzellanröhrentiegeln der Staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin unter Wasserstoff, bei Legierungen höherer Calciumkonzentrationen in dünnwandigen Eisentiegeln oder Röhrentiegeln aus Sinterkorund (Siemens u. Halske)<sup>4)</sup> unter Argon als Schutzgas. Als Schmelzofen diente ein Kohlerohrkurzschlußofen nach TAMMANN. Die Herstellung der goldreichen Legierungen in Eisentiegeln scheiterte an der bei Temperaturen oberhalb 1000°

<sup>1)</sup> W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe 1934. Leipzig, Leopold Voß.

<sup>2)</sup> FR. WEIBKE, Dissertation Hannover 1930; W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 321.

<sup>3)</sup> W. BILTZ u. W. WAGNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 134 (1924), 1. Analyse des Calciums nach dem Schmelzen: 0,067% Cl, 0,26% Mg, 0,026% Fe, 0,10% N. Für die Überlassung des Argons danken wir der Gesellschaft für LINDE's Eismaschinen, A.-G., Höllriegelskreuth.

<sup>4)</sup> Vgl. H. GERDIEN, Aluminiumoxyd als hochfeuerfester Werkstoff. Z. Elektrochem. 39 (1933), 13.

stark einsetzenden Mischkristallbildung von Gold und Eisen.<sup>1)</sup> Da die Reaktion beim Zusammenschmelzen der reinen Metalle außerordentlich heftig verläuft, wurden zunächst Vorlegierungen mit Calciumgehalten bis zu 20 At.-% erschmolzen und diese dann durch Zusatz von Calcium auf die gewünschte Zusammensetzung gebracht. Nach der Aufnahme der Schmelzkurve wurde dann die Legierung mit Vorlegierung oder Gold erneut eingeschmolzen; so konnte man mit derselben Ausgangslegierung mehrere Konzentrationen aufnehmen, ohne jedesmal einen Tiegel zerschlagen zu müssen. Passend abgedrehte, zylindrische Reguli von Calcium wurden auf den Boden des Schmelztiegels gebracht und das Gold oder die Vorlegierung wurde obenauf geschichtet; bei anderer Anordnung ist die Durchmischung beim Schmelzen schlecht und der Abbrand groß. Zur Homogenisierung wurden die Schmelzen bis zum Beginn der Erstarrung mit einem Quarzrührer gut durchmischt. Es gelang so, die Seigerung im allgemeinen unterhalb von 1% der mittleren Zusammensetzung der Legierung zu halten. Die Konzentrationsverschiebung der Legierungen gegenüber der Einwaage wurde analytisch durch Fällung des Goldes mit schwefliger Säure und Bestimmung des Calciums als Oxyd nach der Abscheidung als Oxalat ermittelt. Waren mit einer Ausgangslegierung mehrere Schmelzen ausgeführt, so wurde die Konzentrationsänderung entsprechend der Zahl der ausgeführten Schmelzen anteilmäßig verteilt. Zur Auswertung wurden nur solche Legierungen herangezogen, die entweder analysiert waren, oder bei denen die Verschiebung der Zusammensetzung der Endlegierung gegenüber der Einwaage 0,4% nicht überstieg; denn infolge des großen Unterschiedes in den Atomgewichten von Gold und Calcium hat eine geringe Änderung der gewichtsprozentischen Zusammensetzung eine starke Veränderung der atomaren Konzentration zur Folge.

Die Mengen der zur Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven benutzten Legierungen betrugen durchschnittlich 12–20 g, in besonderen Fällen bis zu 34 g. Zur Festlegung der Haltezeiten wurde auf gleiche Volumina reduziert; die Kristallisationszeiten wurden nach TAMMANN<sup>2)</sup> durch die absoluten Gewichte der Schmelzen dividiert und dadurch vergleichbar erhalten.

<sup>1)</sup> Eine Legierung, die nach der Einwaage 1,76% Ca und 98,24% Au (8,1 At.-% Ca und 91,9 At.-% Au) enthalten sollte, zeigte nach dem Schmelzen im Eisentiegel unter Durchmischung mit einem Eisenrührer die Zusammensetzung 1,2% Ca, 88,8% Au und 10,1% Fe (32,2 At.-% Ca, 48,5 At.-% Au und 19,3 At.-% Fe!).

<sup>2)</sup> G. TAMMANN, Lehrbuch der Metallkunde. 4. Aufl. (1932), 271.



Zur Temperaturmessung diente ein Pt-Pt/Rh-Thermoelement von 0,2 mm Drahtstärke, das mit den Schmelzpunkten von Sn, Cd, Zn, Sb und Cu und mit dem Schmelzpunkt des Eutektikums Ag/Cu<sup>1)</sup> geeicht wurde. Die Verfolgung der Abkühlungs- und Erhitzungskurven<sup>2)</sup> geschah durch subjektive Ablesung am Millivoltmeter von 15 zu 15 Sekunden bis 500°.

Die mittels der thermischen Analyse erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die Ca-Konzentration nach der Einwaage, nach Korrektur durch den analytischen Befund und die Umformung dieser korrigierten Angaben auf Atomprozent<sup>3)</sup>; die Legierungen, von denen Analysen vorliegen, sind mit *A* versehen. Die nächste Spalte enthält die Erstarrungstemperaturen, Beginn und Ende, sowie peritektische Umsetzungen. Es folgen Angaben über Umwandlungen im festen Zustand und über das Gefüge.

Fig. 1 gibt einen Überblick über das Zustandsdiagramm, die Auftragung der Konzentration geschah nach Atomprozenten.

Tabelle 1  
Erstarrungs- und Ausscheidungsvorgänge im System Au-Ca

Ca-Gehalt der Legierung			Be- ginn	Ende	Peri- tekt. Um- setz.	Umwand- lung im festen Zustand	Gefüge
nach d. Ein- waage	korr. nach d. Analyse						
	% Ca	At.-% Ca	d. Erstarrung				
0	—	0	1063°		—	—	Au
1,0	A 0,3	1,8	1044	804	—	—	{ Au + Eutekt. [Au; Au <sub>4</sub> Ca]
1,4	1,5	7,0	970	804	—	—	desgl.
1,9	2,0	9,1	920	804	—	—	desgl.
2,3	2,5	11,2	870	804	—	—	desgl.
2,7	3,0	13,2	804		—	—	{ Eutektikum [Au; Au <sub>4</sub> Ca]
3,0	3,4	14,8	830	805	—	—	{ Au <sub>4</sub> Ca + Eutekt. [Au; Au <sub>4</sub> Ca]
3,4	3,8	16,3	854	804	—	—	desgl.
4,7	A 4,5	19,0	874	801	—	—	desgl.
5,0	4,7	19,6	880		—	—	Au <sub>4</sub> Ca
5,2	5,0	20,6	868	853	—	—	Au <sub>4</sub> Ca + Au <sub>3</sub> Ca
5,3	5,2	21,3	863	853	—	—	desgl.
6,3	A 5,5	22,3	859	853	—	—	desgl.
6,7	A 5,9	23,6	859	853	—	—	desgl.
6,8	6,4	25,2	859	853	—	—	Au <sub>3</sub> Ca

<sup>1)</sup> 779,4°. WU. F. ROESER, Chem. Zbl. 1930, I, 1655.

<sup>2)</sup> Zur Festlegung der Temperaturen des Schmelzbeginns und der peritektischen Umsetzungen dienten stets die Erhitzungskurven, da beim Abkühlen häufig Unterkühlungen auftraten. Vgl. dazu R. RUER u. H. KREMERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 223.

<sup>3)</sup> Bequem ist dafür die von A. ÖLANDER [Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. 4 (1932), 438] angegebene graphische Methode.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Ca-Gehalt der Legierung			Be- ginn	Ende	Peri- tekt. Um- setz.	Umwand- lung im festen Zustand	Gefüge
nach d. Ein- waage	korr. nach d. Analyse						
	% Ca	At.-% Ca	d. Erstarrung				
7,1	6,7	26,3	852	760	—	—	{ Au <sub>3</sub> Ca + Eutekt. { [Au <sub>3</sub> Ca; Au <sub>2</sub> Ca]
7,8	A 6,9	26,9	846	764	—	—	desgl.
7,7	A 7,7	29,2	813	764	—	—	desgl.
8,7	7,9	29,4	796	765	—	—	desgl.
11,0	A 8,4	31,2	805	764	—	—	{ $\alpha$ -Au <sub>2</sub> Ca + Eutekt. { [Au <sub>3</sub> Ca; Au <sub>2</sub> Ca]
9,7	9,0	32,7	852	765	—	700	desgl.
10,7	A 9,2	33,3	864		—	700	$\alpha$ -Au <sub>2</sub> Ca
10,3	10,2	35,9	856	802	—	700	{ $\alpha$ -Au <sub>2</sub> Ca + Eutekt. { [Au <sub>2</sub> Ca; AuCa <sub>1, 11</sub>
10,9	10,8	37,3	835	808	—	—	desgl.
12,3	12,1	40,4	842	807	—	—	{ $\alpha$ -AuCa <sub>1, 11</sub> + Eut. { [Au <sub>2</sub> Ca; AuCa <sub>1, 11</sub> ]
13,1	12,9	42,2	874	807	—	844	desgl.
14,0	13,8	44,2	905	808	—	844	desgl.
17,3	A 17,2	50,6	992	845	—	845	{ $\alpha$ -AuCa <sub>1, 11</sub> mit ge- { löstem Au
18,2	18,1	52,1	1014	~980	—	858	desgl.
19,1	19,0	53,6	1005	964	—	870	{ $\alpha$ -AuCa <sub>1, 11</sub> mit ge- { löstem Ca
20,8	A 20,0	55,1	976	886	—	886	desgl.
22,9	22,7	58,8	856	798	849	—	AuCa <sub>1, 33</sub> + AuCa <sub>2</sub>
28,3	A 28,7	66,5	845	798	—	—	AuCa <sub>2</sub>
31,1	31,4	69,3	830	660	798	—	{ AuCa <sub>2</sub> + Eutekt. { [AuCa <sub>2</sub> ; Ca]
34,7	34,8	72,4	798	660	—	—	desgl.
38,9	A 38,2	75,2	796	657	—	—	desgl.
39,1	A 41,7	78,0	790	658	—	—	desgl.
73,2	74,5	94,0	800	658	—	—	{ Ca + Eutekt. { [AuCa <sub>2</sub> ; Ca]
81,2	81,6	95,9	823	714	—	—	Ca mit gelöstem Au
100	—	100	845		—	[450] <sup>1)</sup>	Ca

Der Schmelzpunkt des Goldes wird durch Zusatz von Calcium stark erniedrigt; die Kurve der beginnenden Erstarrung (Ausscheidung von Au) fällt vom Schmelzpunkt des Au (1063°) nach einem Gehalt von 13,2 At.-% Ca auf die Temperatur der eutektischen Kristallisation (804°) und steigt dann (Ausscheidung von Au<sub>4</sub>Ca) zum Schmelzpunkt der Verbindung Au<sub>4</sub>Ca (880°) bei 20 At.-% Ca. Eine Löslichkeit von Calcium in Gold scheint nicht vorhanden zu sein, die Wärmetönung der eutektischen Erstarrung war bei einer Konzentration von 1,8 At.-% Ca (0,3% Ca) auch nach dem Tempern noch deutlich ausgeprägt. Von 20—25 At.-% Ca fällt die Liquidus-

<sup>1)</sup> Vgl. A. SCHULZE u. H. SCHULTE OVERBERG, Metallwirtschaft **12** (1933), 633; L. GRAF, Metallwirtschaft **12** (1933), 649. Weitere Literaturangaben bei A. SCHULZE u. H. SCHULTE OVERBERG, l. c.



kurve zunächst stark, dann nur noch wenig bis auf  $859^{\circ}$ . Bei  $853^{\circ}$  erfolgt durch peritektische Umsetzung die Bildung der Verbindung  $\text{Au}_3\text{Ca}$  aus der Schmelze und den primär ausgeschiedenen Kristallen des  $\text{Au}_4\text{Ca}$ . Aus dem Maximum der Wärmetönung dieser peritektischen Reaktion und aus dem Aufhören der eutektischen Geraden  $[\text{Au}_3\text{Ca}; \text{Au}_2\text{Ca}]$  ergibt sich die Zusammensetzung der Verbindung zu  $\text{Au}_3\text{Ca}$ . Entlang der Liquiduskurve erfolgt von 25 At.-% Ca bis zur eutektischen Konzentration von 30,3 At.-% Ca ( $764^{\circ}$ ) die Ausscheidung von  $\text{Au}_3\text{Ca}$ , dann von 30,3–33,3 At.-% Ca die von  $\text{Au}_2\text{Ca}$ . Die Verbindung  $\text{Au}_2\text{Ca}$  schmilzt unzersetzt bei  $864^{\circ}$ , sie er-

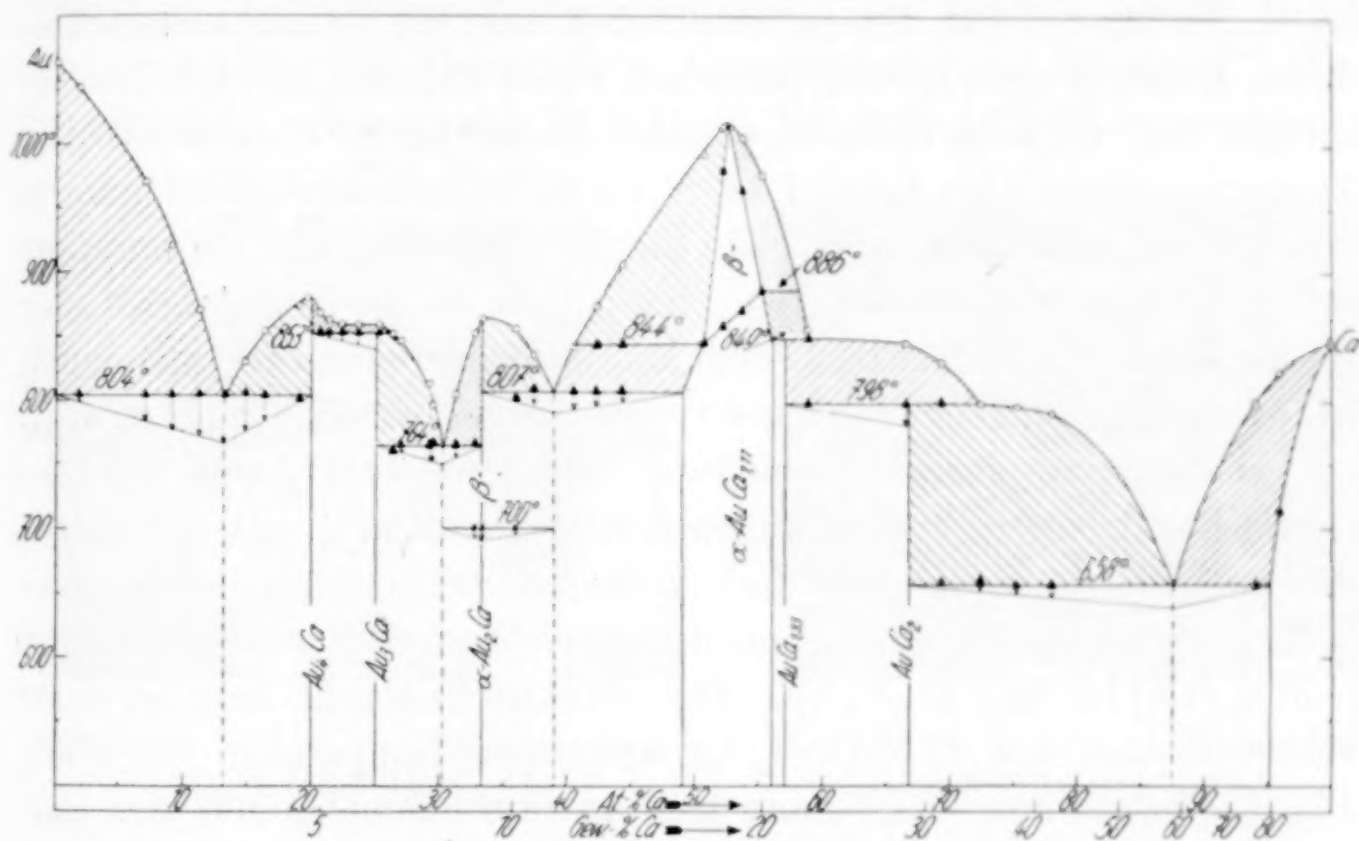


Fig. 1. Zustandsdiagramm Au-Ca

führt eine Umwandlung ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) bei  $700^{\circ}$ ; aus dem Maximum, aus dem Aufhören der benachbarten Eutektika bei 33,3 At.-% Ca und aus der maximalen Wärmetönung der Umwandlung im festen Zustand ergibt sich die Zusammensetzung. Zusatz von Calcium erniedrigt den Schmelzpunkt des  $\text{Au}_2\text{Ca}$  um  $57^{\circ}$  bei der eutektischen Zusammensetzung 38,9 At.-% Ca; es erfolgt Ausscheidung von  $\text{Au}_2\text{Ca}$  (primär) neben Eutektikum aus  $\text{Au}_2\text{Ca}$  und einer gesättigten Mischkristallphase mit einer Grenzkonzentration von 49 At.-% Ca. Im Gebiet von 49–56 At.-% Ca tritt eine homogene Mischkristallphase auf. Die Zusammensetzung dieser Phase entspricht in ihrem Schmelzmaximum einer Formel  $\text{Au}_9\text{Ca}_{10}$ <sup>1)</sup>; indessen wurde von einer

<sup>1)</sup> Die Analysen zeigten eindeutig, daß dem Maximum nicht die Zusammensetzung  $\text{AuCa}$  zukommt.

formelmäßigen Bezeichnung dieses ausgedehnten Homogenitätsbereiches abgesehen; auch eine Kennzeichnung durch griechische Buchstaben erscheint unzweckmäßig, bevor Strukturbeziehungen zu anderen bekannten Phasen gegeben sind. Im Diagramm ist das Mischkristallgebiet deshalb als  $\text{AuCa}_{1,11}$  entsprechend seiner mittleren Zusammensetzung angegeben<sup>1)</sup>. Die so gekennzeichnete Phase tritt in zwei Modifikationen auf, die Umwandlungstemperatur ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) liegt bei der Sättigungskonzentration an Au (49 At.-% Ca) bei  $844^\circ$ , bei Sättigung an Ca bei  $886^\circ$  (56 At.-% Ca)<sup>2)</sup>. Es handelt sich also hier um eine ähnliche Erscheinung, wie sie GRUBE<sup>3)</sup> kürzlich in den Systemen Mg–Sb und Mg–Bi beschrieben hat; die primär ausgeschiedenen Kristalle einer intermetallischen Phase wandeln sich bei Temperaturen um, wo noch nicht die gesamte Restschmelze erstarrt ist. Die Zusammensetzung der bei 57,1 At.-% Ca im Diagramm eingezeichneten homogenen Kristallart entspricht der Formel  $\text{Au}_3\text{Ca}_4$ , sie entsteht durch peritektische Umsetzung. Da jedoch die genaue Angabe der Zusammensetzung allein nach dem thermischen Befund nicht möglich ist, bevorzugte man die weniger verbindliche Formulierung  $\text{AuCa}_{1,33}$ .

Die calciumreichste Verbindung  $\text{AuCa}_2$  entsteht durch peritektische Reaktion des primär ausgeschiedenen  $\text{AuCa}_{1,33}$  mit Schmelze; ihre Zusammensetzung ergibt sich (außer aus der Zunahme der Wärmetönung bei ihrer Entstehung) aus dem Ende der eutektischen Geraden [ $\text{AuCa}_2$ ; Ca] bei 66,7 At.-% Ca. Der eutektische Punkt liegt bei einer Konzentration von 87,5 At.-% Ca und einer Temperatur von  $658^\circ$ . Die Liquiduskurve steigt dann steil an zum Schmelzpunkt des Calciums. Calcium nimmt etwa 4–5 At.-% Au in fester Lösung auf.

Nach VON ANTROPOFF und FALK<sup>4)</sup> schmilzt sublimiertes Calcium mit einem Nitridgehalt von 0,45%  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  bei  $848^\circ$ , der Schmelzpunkt reinen Calciums wird von den Autoren zu  $851^\circ$  extrapoliert. Wir fanden an zwei verschiedenen Calciumpräparaten bei einer Einwaage

<sup>1)</sup> Zur Frage der Formulierung intermetallischer Phasen vgl. A. OELANDER, Z. phys. Chem. A **165** (1933), 65.

<sup>2)</sup> Die Umwandlung verläuft im homogenen Mischkristall in Übereinstimmung mit der Phasenregel über ein heterogenes Gebiet; eine exakte Festlegung der Temperaturen von Beginn und Ende der Umwandlung war indessen bei der gewählten Versuchsanordnung nicht möglich.

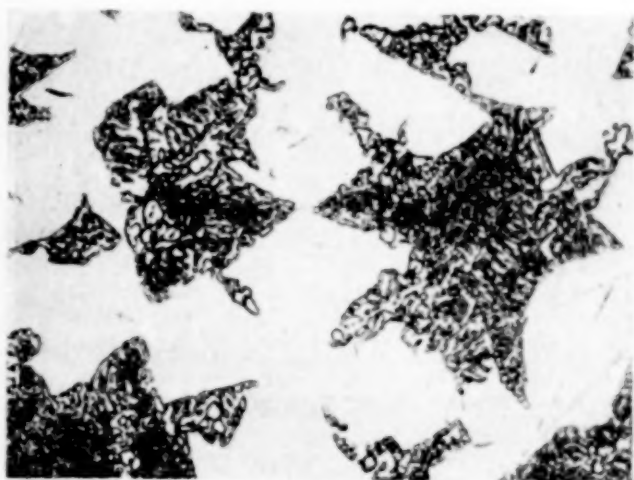
<sup>3)</sup> G. GRUBE u. R. BORNHAK, Z. Elektrochem. **40** (1934), 140; G. GRUBE, L. MOHR u. R. BORNHAK, Z. Elektrochem. **40** (1934), 143.

<sup>4)</sup> A. VON ANTROPOFF u. E. FALK, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 405. E. RINCK [Compt. rend. **192** (1931), 421] gibt als Schmelzpunkt für reines Calcium  $848^\circ$  an.

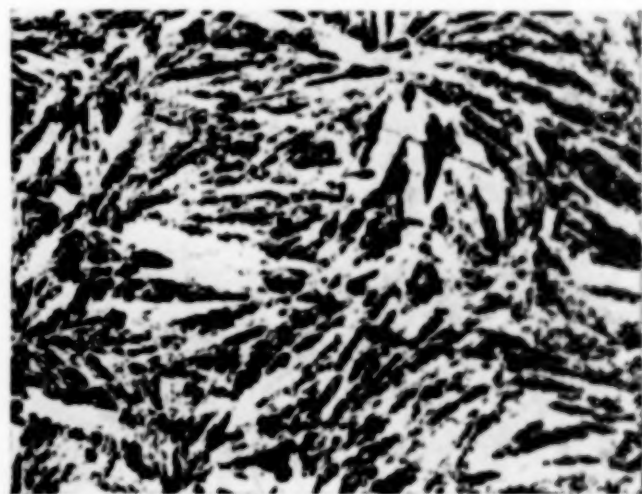


von 23 bzw. 27 g und einem Nitridgehalt von 0,24 bzw. 0,17%  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  einen Schmelzpunkt von 839 bzw. 842°; unter Berücksichtigung der Angaben von ANTROPOFF's und FALK's ergibt sich daraus der Schmelzpunkt reinen Calciums zu 845°. Vielleicht ist die noch bestehende Differenz von 6° auf den höheren Magnesiumgehalt unseres Calciums (0,26% gegenüber 0,02% bei von ANTROPOFF und FALK) zurückzuführen.

Schliffe ließen sich bei Gold-Calcium-Legierungen nur von goldreichen Zusammensetzungen bis etwa 40 At.-% Ca herstellen, Proben mit höheren Calciumkonzentrationen verschmierten infolge der starken Oxydierbarkeit des Calciums. Der mikroskopische Befund ist mit dem der thermischen Untersuchung im Einklang. Fig. 2 zeigt eine Legierung mit 16,3 At.-% Ca, helle primär ausgeschiedene



V = 50 Königswasser  
Fig. 2 (16,3 At.-% Ca)

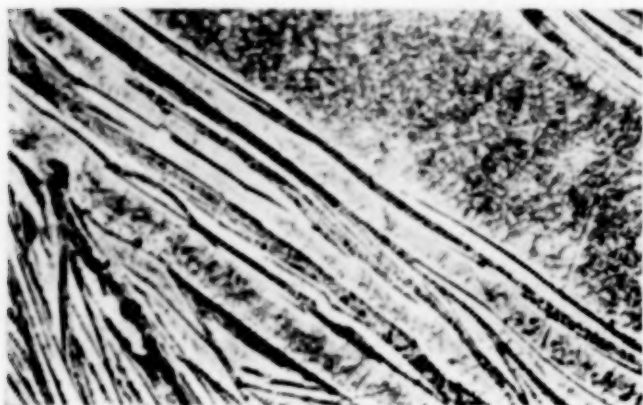


V = 100 Königswasser  
Fig. 3 (19,0 At.-% Ca)

Kristallite der Verbindung  $\text{Au}_4\text{Ca}$  neben Eutektikum aus  $\text{Au}_4\text{Ca}$  und Au.  $\text{Au}_4\text{Ca}$  in langen verfilzten Nadeln neben sehr wenig Eutektikum [ $\text{Au}_4\text{Ca}$ ; Au] sieht man in Fig. 3 (19,0 At.-% Ca), während Fig. 4 (22,3 At.-% Ca) dunkle Nadeln von  $\text{Au}_4\text{Ca}$  in hellerer Grundmasse von  $\text{Au}_3\text{Ca}$  aufweist. Eine Legierung mit 29,2 At.-% Ca (Fig. 5) enthält eingebettet in eutektischer Masse aus  $\text{Au}_3\text{Ca}$  und  $\text{Au}_2\text{Ca}$  balkenförmige Ausscheidungen von  $\text{Au}_3\text{Ca}$ .  $\text{Au}_2\text{Ca}$ -Dendrite neben Eutektikum von  $\text{Au}_3\text{Ca}$  und  $\text{Au}_2\text{Ca}$  treten in einer Legierung mit 31,2 At.-% Ca (Fig. 6) hervor.

Durch Zusatz von Calcium wird die Härte des Goldes wenig erhöht, die Duktilität nimmt rasch ab; die Legierungen werden brüchig und spröde. Die Verbindung  $\text{Au}_4\text{Ca}$  ist hart und spröde, während  $\text{Au}_3\text{Ca}$  relativ weich ist und zu Plättchen gehämmert werden kann. Von 25 bis etwa 70 At.-% Ca sind die Legierungen brüchig, calciumreichere Legierungen nähern sich in ihren Eigen-

schaften dem reinen Calcium. Die Farbe der Legierungen wird mit zunehmendem Calciumgehalt heller, sie geht über messingfarben (10—20 At.-% Ca) und hellgelb (20—30 At.-% Ca) in silberhell

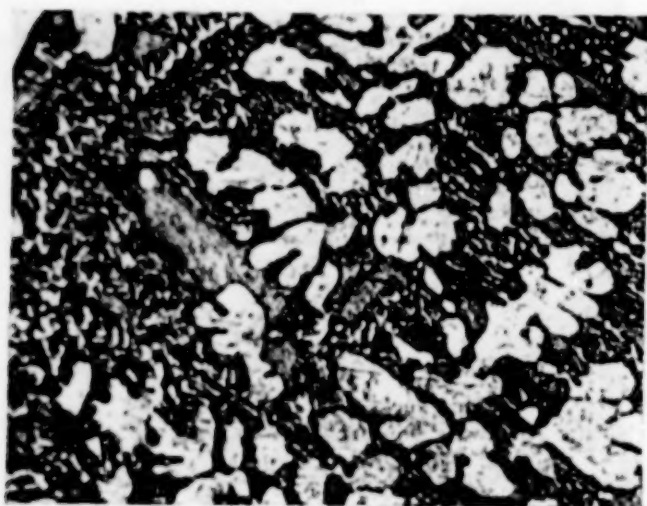


V = 35 Königswasser  
Fig. 4 (22,3 At.-% Ca)



V = 35 Königswasser  
Fig. 5 (29,2 At.-% Ca)

(35 At.-% Ca) über, bei hohen Ca-Gehalten wird die Farbe matter. Die Beständigkeit gegen Luft ist bis zu etwa 35 At.-% Ca gut, calciumreichere Stücke zerfallen schnell zu Pulver.



V = 50 Königswasser  
Fig. 6 (31,2 At.-% Ca)

Eine systematische Auswertung der Volumina der Gold-Calcium-Legierungen wird im Zusammenhang mit anderen Legierungspaaren in einer späteren Mitteilung von W. BILTZ und FR. WEIBKE erfolgen.

#### Zusammenfassung

Die thermische Untersuchung des Systems Au-Ca ergibt das Auftreten von sechs intermediären Kristallarten, von denen drei ( $\text{Au}_4\text{Ca}$ ,  $\text{Au}_2\text{Ca}$  und  $\text{AuCa}_{1,11}$ ) durch Maxima gekennzeichnet sind, während die übrigen ( $\text{Au}_3\text{Ca}$ ,  $\text{AuCa}_{1,33}$  und  $\text{AuCa}_2$ ) durch peritektische Umsetzungen entstehen. Die Phase  $\text{AuCa}_{1,11}$  besitzt als einzige ein ausgedehntes Homogenitätsgebiet (49—56 At.-% Ca).  $\text{Au}_2\text{Ca}$  und  $\text{AuCa}_{1,11}$  bilden je zwei Modifikationen. Die mikroskopischen Befunde (bis 35 At.-% Ca) sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der thermischen Analyse.

Herrn Prof. Dr. W. BILTZ danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit.

**Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Mai 1934.



## Das System Germanium-Tellur

Von WILHELM KLEMM und GEORG FRISCHMUTH<sup>1)</sup>

Mit 2 Figuren im Text

Von den Chalkogeniden<sup>2)</sup> des Germaniums sind bisher nur die Oxyde und Sulfide dargestellt; über Selenide und Telluride ist noch nichts bekannt. Wir berichten im folgenden über das System Germanium-Tellur; eine Untersuchung der Selenide ist in Angriff genommen.

Zur Feststellung der im Gleichgewicht beständigen Verbindungen wurden die thermische Analyse und DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen herangezogen. Das benutzte Germanium wurde aus Germanit hergestellt. Das rohe Oxyd wurde zur Entfernung von Arsen in üblicher Weise im Chlorstrom in  $\text{GeCl}_4$  überführt und dieses destilliert; das erhaltene Produkt gab ein reinweißes Sulfid. Das durch Reduktion des Oxyds im Wasserstoffstrom erhaltene Metall wurde unter Kochsalz umgeschmolzen. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Metalls lag bei  $950^\circ$ ; der Unterschied gegenüber den besten Literaturwerten ( $958^\circ$ )<sup>3)</sup> war für unsere Zwecke ohne Belang. Das verwendete Tellur war ein Kahlbaumpräparat „Zur Analyse“.

Germanium und Tellur vereinigten sich beim Zusammenschmelzen in einem evakuierten Quarzrohr, ohne daß eine lebhafte Reaktion eintrat. Man konnte daher alle Gemische durch Synthese leicht erhalten.

Der Durchführung der thermischen Analyse gingen Vorversuche voraus, bei denen das Schmelzen geeignet zusammengesetzter Proben, die sich in evakuierten, zugeschmolzenen Quarzröhrchen befanden, direkt beobachtet wurde. Bei der Undurchsichtigkeit der Proben waren so zwar genaue Werte nicht zu erhalten, man gewann aber doch schon Anhaltspunkte über die ungefähren

<sup>1)</sup> GEORG FRISCHMUTH, Diplomarbeit, Danzig-Langfuhr 1934.

<sup>2)</sup> Anmerkung der Redaktion. Der Vorschlag, die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur (event. Polonium) „Chalkogene“ zu nennen, stammt von WERNER FISCHER, früher Hannover, jetzt Freiburg. Er wird von der Redaktion der Z. anorg. u. allg. Chem. befürwortet.

<sup>3)</sup> W. BILTZ, Z. anorg. Chem. **72** (1911), 318; L. M. DENNIS, Journ. Am. chem. Soc. **45** (1923), 2039.

Schmelztemperaturen. Für die Abkühlungskurven selbst arbeitete man zum Teil in reagenzglasähnlichen Quarzröhren unter Wasserstoff; der Abbrand an  $\text{GeO}_2$  und  $\text{TeO}_2$  war dabei gering. Bei den tellurreichen Gemischen wurden zum Teil geschlossene Quarzgefäße benutzt, da sonst beim Erhitzen auf hohe Temperaturen, wie es für

ein vollständiges Durchreagieren der Gemische notwendig erschien, Sublimate auftraten.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Fig. 1 zusammengefaßt. Danach existiert im System Germanium-Tellur nur eine Verbindung, das Monotellurid  $\text{GeTe}$ , das bei  $725^\circ (\pm 3^\circ)$  inkongruent schmilzt. Ein Ditellurid  $\text{GeTe}_2$  existiert nicht.

Zur Ergänzung des Befundes der thermischen Analyse wurden von Proben, deren Tellurgehalt um je 10 Atomprocente auseinanderlag, DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen gemacht (35 kV; 10, in einzelnen Fällen 15 mA). Auch hier zeigte sich bei der Zusammensetzung

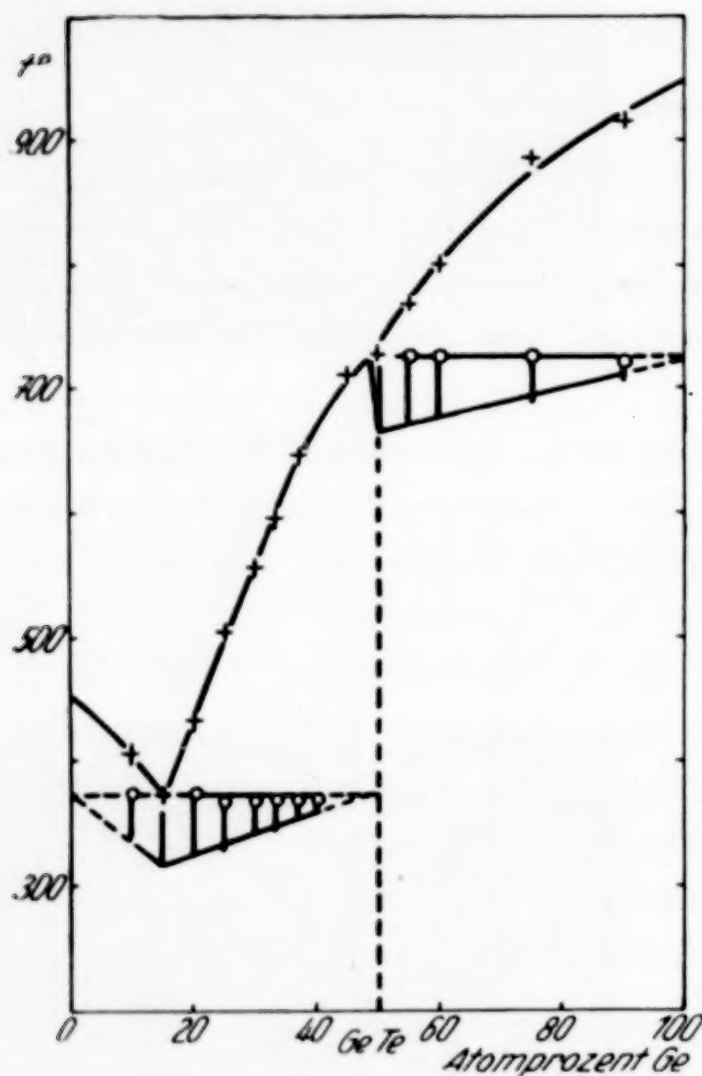


Fig. 1

$\text{GeTe}$  ein von den Linien der Komponenten freies neues Diagramm. Bei allen anderen Konzentrationen erwiesen sich die erhaltenen Diagramme als Überlagerung dieses  $\text{GeTe}$ - mit dem  $\text{Ge}$ - bzw.  $\text{Te}$ -Diagramm. Auch hiernach existiert somit nur die Verbindung  $\text{GeTe}$ , dagegen nicht  $\text{GeTe}_2$ . Eine die Gitterdimension ändernde Mischkristallbildung ist nicht vorhanden; denn in keinem Diagramm traten gegenüber den reinen Komponenten Linienverschiebungen auf.

Über die Eigenschaften des  $\text{GeTe}$  sei folgendes berichtet. Die Verbindung sieht ausgesprochen metallisch aus. Die Dichte bestimmten wir bei  $25^\circ$  unter Petroleum zu  $6,20 \pm 0,02$ .  $\text{MV}_{25}$  ist also  $32,3 \text{ cm}^3$ , das Nullpunktsvolumen dürfte bei  $31,8 \text{ cm}^3$  liegen. Dieser Wert ist im Vergleich zu den Nullpunktsräumen von  $\text{GaTe}^1$ ) (35,7),  $\text{SnTe}$  (37,0) und  $\text{PbTe}$  (39,9) verhältnismäßig klein.

<sup>1)</sup> Über die Chalkogenide von Ga und In wird in Kürze berichtet werden.



Von chemischen Reagenzien greifen konzentrierte Salz- und Schwefelsäure sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$  selbst in der Hitze nur wenig an. Mit konzentrierter Ammoniaklösung tritt zwar beim Kochen eine geringe Violettfärbung der Lösung ein, das meiste bleibt aber auch hier ungelöst. Starke Salpetersäure greift schon in der Kälte etwas an; in der Hitze ist die Einwirkung unter Bildung eines weißen Reaktionsproduktes lebhafter, jedoch ist auch hier mehrstündige Einwirkung zur vollständigen Umsetzung erforderlich. Königswasser sowie ein  $\text{H}_2\text{O}_2$ -HCl-Gemisch lösen schon in der Kälte vollständig.

Vergleicht man die Diagramme von Ge-Te, Sn-Te und Pb-Te (Fig. 2), so fällt die Ähnlichkeit ohne weiteres auf; überall existiert

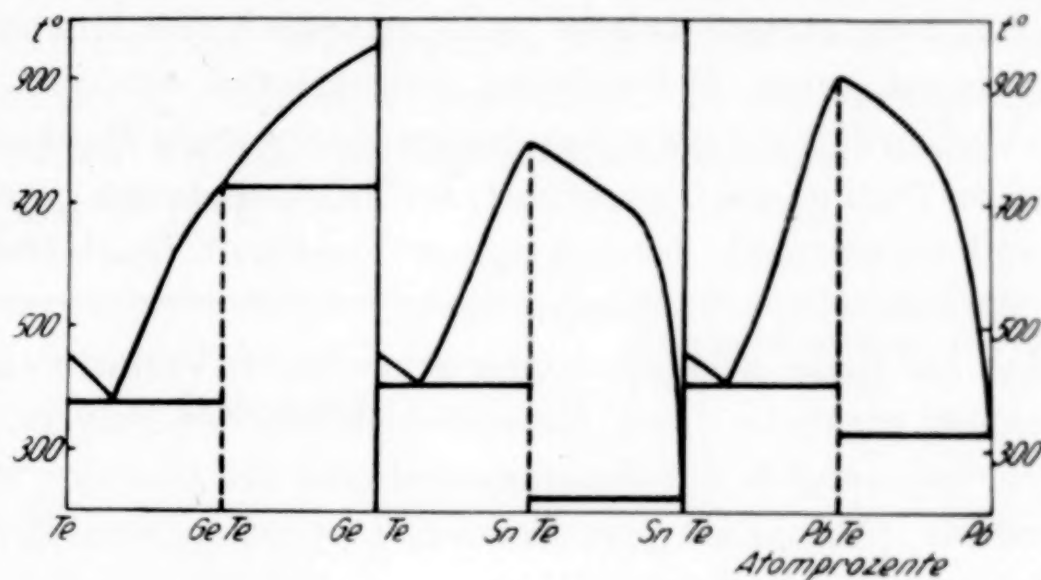


Fig. 2

nur eine Verbindung der Formel  $\text{MeTe}$ . Der Unterschied liegt nur darin, daß  $\text{GeTe}$  im Gegensatz zu den übrigen inkongruent schmilzt. Auch die Abstufung der Schmelzpunkte ( $\text{GeTe}$   $725^\circ$ ,  $\text{SnTe}$   $790^\circ$ ,  $\text{PbTe}$   $917^\circ$ ) ist ganz regelmäßig; es muß aber dahingestellt bleiben, ob es Sinn hat, den Zersetzungspunkt des  $\text{GeTe}$  mit den Schmelzpunkten der anderen Stoffe zu vergleichen.

Die sich in dem inkongruenten Schmelzen des  $\text{GeTe}$  ausdrückende geringere Beständigkeit der Germaniumverbindung ist nicht weiter auffallend, da die Germanoverbindungen ganz allgemein unbeständig sind. Eher überrascht, daß es hier keine Verbindung der vierwertigen Stufe gibt, da ja sonst beim Germanium die Verbindungen dieser Wertigkeitsstufe viel beständiger sind als die der zweiwertigen. Das Germanium entspricht aber hierin vollkommen dem Zinn.

Für die Unterstützung dieser Untersuchung haben wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu danken.

**Danzig-Langfuhr**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1934.

## Einige Bemerkungen zur Methode der Bestimmung der Alkalien in Gesteinen nach Lawrence-Smith

VON W. VAN TONGEREN

Die Ausführung von Alkalibestimmungen in Gesteinen wird erleichtert, wenn man das abgewogene Gesteinspulver unter Alkohol in der Achatreibschale weiter zerkleinert, dann Salmiak hinzufügt, mit Alkohol benetzt, gut mischt und schließlich die Mischung mit Calciumcarbonat unter Befeuchtung mit Alkohol ausführt. Diese nach der Vorschrift von LAWRENCE-SMITH eingewogene Mischung wird dann in einen Platintiegel übergeführt, im Trockenschrank getrocknet, geglüht und weiter nach der bekannten Vorschrift bearbeitet<sup>1)</sup>.

Die Vorteile dieses Verfahrens sind:

1. Man hat keine wirklichen oder scheinbaren Verluste an Alkali zu befürchten; wirkliche durch Herausschleudern des Pulvers, scheinbare durch Änderung in der Zusammensetzung des Gesteins während des Zerreibens (Aufnahme von Wasser, Oxydation von Ferroeisen und Abnützung der Reibschale).

2. Das Zerkleinern geht viel schneller und gründlicher wie auch das Mischen. Da die Mischung weit weniger voluminös ist wie sonst, ist auch das Überführen in den Tiegel sehr bequem.

Nach dem beschriebenen Verfahren wurden an 15 Gesteinen die Alkalibestimmungen durchgeführt. Nach Auslaugen der Schmelze mit Wasser ergibt sich durch Behandlung mit HCl, daß das Gestein völlig aufgeschlossen ist.

<sup>1)</sup> Man könnte irgendeine andere Flüssigkeit verwenden, z. B. Wasser, wenn dies nicht eine unregelmäßige Verteilung des Salmiaks beim Trocknen zur Folge hätte. Von amerikanischer Seite wurde schon empfohlen, wenn man die Probe zur Ferroeisenbestimmung sehr fein zerreiben will, dies zur Vermeidung der Luftoxydation unter Alkohol auszuführen. Vgl. W. F. HILLEBRAND, Journ. Am. chem. Soc. **30** (1908), 1120; Chem. News. **98** (1908), 205; referiert in HILLEBRAND u. LUNDELL, Applied Inorganic Analysis, S. 673, New York 1929.

*Utrecht, Chemisches Laboratorium des Mineralogisch-Geologischen Instituts der Reichsuniversität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1934



# Das reziproke Salzpaar $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ bei $-10^\circ$ und $-15^\circ \text{C}$ .

Von I. KRITSCHESKY und E. GOLDMANN

Mit 2 Figuren im Text

Das reziproke Salzpaar  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl} \rightleftharpoons \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  wurde von JÄNECKE<sup>1)</sup> bei Temperaturen von  $0-80^\circ \text{C}$  und von ARONOWA und LUNSKAJA<sup>2)</sup> bei  $100^\circ \text{C}$  untersucht. In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir die Gleichgewichtsbedingungen dieser Salze bei  $-10^\circ$  und  $-15^\circ \text{C}$ .

Tabelle 1

	Bodenkörper	Zusammensetzung der flüssigen Phase in Molen pro 1000 g $\text{H}_2\text{O}$ bei $-10^\circ \text{C}$			
		KCl	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{KNO}_3$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
<i>E</i>	$\text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	1,60	4,15		
<i>F</i>	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ . . . . .		3,99		9,16
<i>G</i>	$\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ . . . . .			1,04	11,96
<i>I</i>	$\text{KCl}$ . . . . .	2,45	1,91		
<i>K</i>	$\text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	0,661	4,63		
<i>L</i>	$\text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	1,38	4,48	0,502	
<i>P</i> <sub>1</sub>	$\text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_3$ . . . . .	1,14	4,59	0,921	
<i>P</i> <sub>2</sub>	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ . . . . .		3,99	0,900	9,49

Tabelle 2

	Bodenkörper	Zusammensetzung der flüssigen Phase in Molen pro 1000 g $\text{H}_2\text{O}$ bei $-15^\circ \text{C}$			
		KCl	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{KNO}_3$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
<i>E</i>	$\text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ . . . . .	1,64	4,11		
<i>F</i>	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ . . . . .		3,79		7,67
<i>G</i>	$\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ . . . . .			0,892	10,33
<i>P</i> <sub>1</sub>	$\text{KCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_3$ . . . . .	0,976	4,35	0,774	
<i>P</i> <sub>2</sub>	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ . . . . .		3,90	0,890	8,28

Tabelle 1 und 2 enthalten die Resultate unserer Untersuchungen, nach welchen unter Benutzung schon bekannter Daten

<sup>1)</sup> E. JÄNECKE, Z. angew. Chemie 41 (1928), 916.

<sup>2)</sup> ARONOWA u. LUNSKAJA, Kali (russ.), 2 (1933), 24.

die Gleichgewichtsdiagramme nach LOEWENHERZ für  $-10^{\circ}\text{C}$  (Fig. 1) und  $-15^{\circ}\text{C}$  (Fig. 2) aufgestellt wurden. In Fig. 2 ist durch die gestrichelten Linien das mittels Extrapolation gefundene Chlorkaliumfeld angegeben.

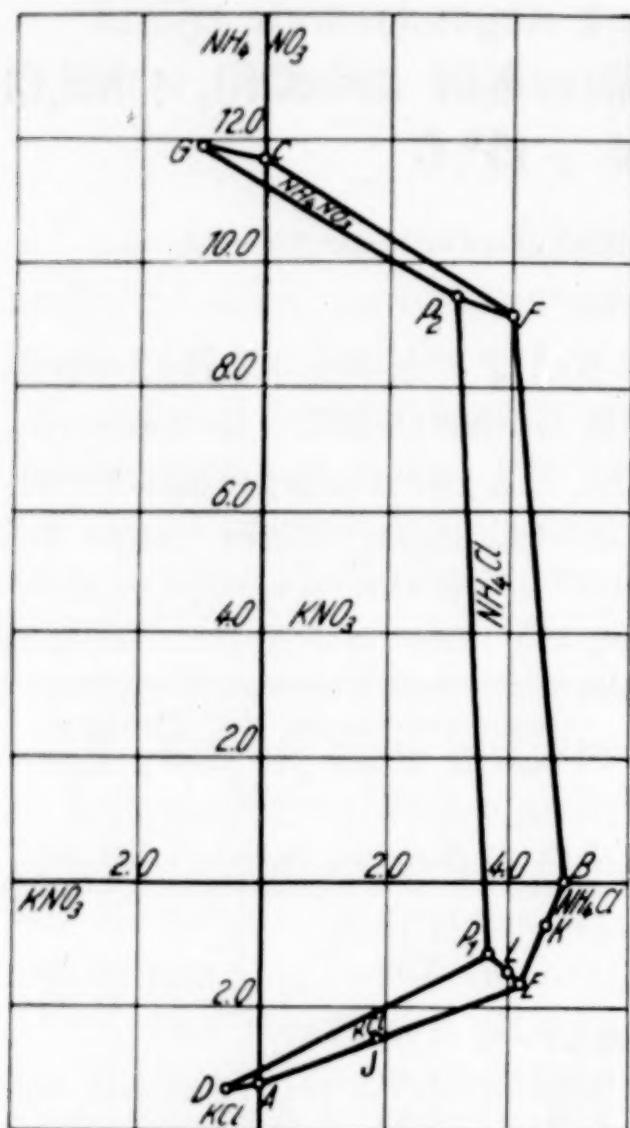


Fig. 1

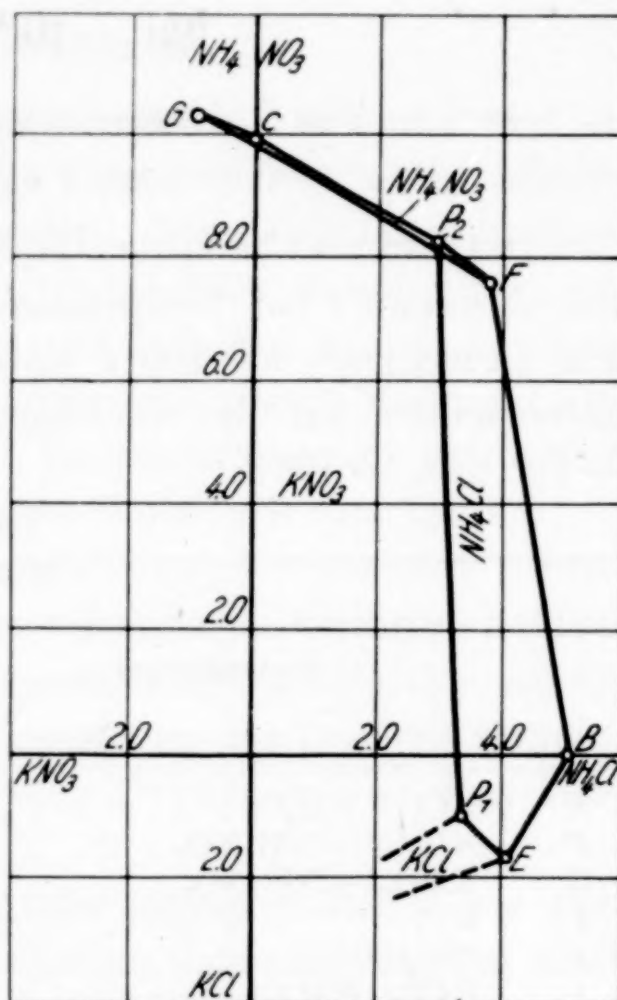


Fig. 2

Auf Grund unserer Daten läßt sich leicht berechnen, daß die Ausbeute an Kaliumnitrat im Punkte  $P_1$  bei  $-10^{\circ}\text{C}$  79,9% und bei  $-15^{\circ}\text{C}$  82,2% der eingeführten Ammoniumnitratmenge ausmachen wird. Somit ist die Gewinnung des Kaliumnitrats aus Ammoniumnitrat und Chlorkalium bei Temperaturen unter  $-10^{\circ}\text{C}$  technisch kaum zweckmäßig.

**Moskau, Stickstoff-Institut.**

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1934.



## Der Einfluß von Gelatine auf die Lösungsgeschwindigkeit des Zinks

VON N. JERMOLENKO

Mit 2 Figuren im Text

In eine Serie von 100 cm<sup>3</sup> fassenden und mit Bunsenventilen versehenen Kölbchen wurde je etwa 1 g Zinkstaub (Kahlbaum) eingewogen und darauf eine Mischung von 20 cm<sup>3</sup> 2 n- oder 4 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 20 cm<sup>3</sup> Gelatinelösung oder Gummiarabikum von verschiedenen Konzentrationen zugesetzt. Nach kräftigem Umschütteln wurden alle Kölbchen gleichzeitig in siedendes Wasser gestellt und 1½ Stunden der Ruhe überlassen. Darauf wurden alle Reaktionsgefäße gleich-

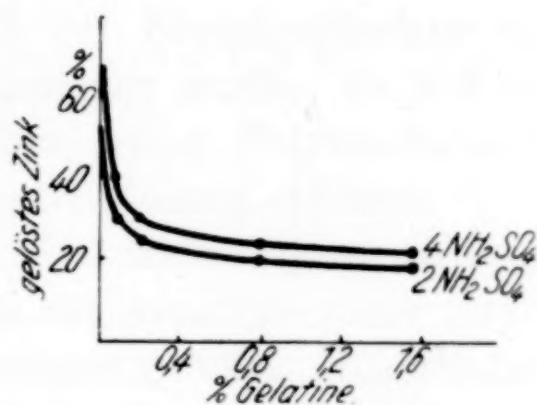


Fig. 1

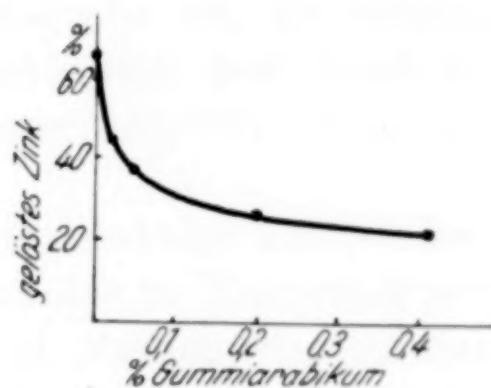


Fig. 2

zeitig aus dem Thermostat herausgenommen und die Rückstände des ungelösten Zinks rasch durch gewogene Filter abfiltriert und mehrmals mit heißem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Das Trocknen der Filter bis zur Gewichtskonstanz wurde bei 105° ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Fig. 1 veranschaulicht. Die gelöste Zinkmenge nimmt beim Zusatz kleiner Gelatinemengen stark ab, beim Zusatz weiterer nur wenig.

Auch der Einfluß von Gummiarabikum auf die Lösungsgeschwindigkeit wurde ermittelt. Da die Lösungen anfangs stark schäumten, wurde die Einwirkungszeit auf 2 Stunden und 40 Minuten verlängert. Die Versuche wurden bei 10° ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 angeführt. Der Einfluß des Gummiarabikums ist ganz ähnlich dem der Gelatine.

Da die Diffusionsgeschwindigkeit des  $\text{ZnSO}_4$  und wahrscheinlich auch die von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Gelatinegel bei wachsender Konzentration des Gels nur wenig abnimmt, so ist nicht eine Erniedrigung der Diffusionsgeschwindigkeit der Säure zum Zink der Grund der starken Erniedrigung der Lösungsgeschwindigkeit, sondern diese ist wohl auf die Adsorption der Gelatine auf der Oberfläche des Zinks zu suchen. Es sei nur an einen Versuch ZSIGMONDY's erinnert. Er erhielt auf Goldblech eine Adsorptionsschicht, die das Metall gegen Amalgamation schützte. Diese Schicht hielt dermaßen fest, daß sie sogar durch kochendes Wasser nicht vollkommen entfernt werden konnte.

**Minsk,** Aus dem Laboratorium für Kolloid-Chemie der Weißrussischen Akademie der Wissenschaften und der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. April 1934.



## Polymerisationsprodukte in konzentriertem Wasserstoffperoxyd

Von E. H. RIESENFELD

Mit einer Figur im Text

LUDWIG HESS machte mich gelegentlich darauf aufmerksam, daß eine Kaliumpermanganatlösung, die durch verdünntes, saures Wasserstoffperoxyd augenblicklich entfärbt wird, mit konzentriertem nur langsam reagiert. Er sprach gleichzeitig die Vermutung aus, daß Wasserstoffperoxyd in konzentrierter Lösung polymer sei, und daß dieses Polymerisationsprodukt entweder gar nicht oder nur langsam auf Kaliumpermanganat einwirkt. Als auf Anregung von LUDWIG HESS diese Reaktion weiter untersucht wurde, ergab sich, daß der Reaktionsverlauf noch komplizierter ist, als anfangs angenommen wurde. Er ließ sich aber schließlich doch durch die Annahme einer Polymerisation des Wasserstoffperoxyds in konzentrierter Lösung erklären.

Die Permanganat-Wasserstoffperoxydreaktion hatte schon einmal zur Annahme neuer Oxydationsprodukte in Wasserstoffperoxydlösungen geführt. BACH<sup>1)</sup> fand 1900 bei Messung der entwickelten Sauerstoffmenge ein größeres Volum, als der bekannten Umsetzungsgleichung entspricht, und nahm daher die Existenz von höheren Oxyden des Wasserstoffs, nämlich von  $H_2O_3$ ,  $H_2O_4$  usw. an. BAEYER und VILLIGER<sup>2)</sup> wiesen aber bald nach, daß die zu starke Sauerstoffentwicklung von dem katalytischen Zerfall der CARO'schen Säure herrührt, die sich unter den von BACH eingehaltenen Reaktionsbedingungen bildet. Seit dieser Zeit ist über diese allbekannte Reaktion nichts wesentlich Neues mehr veröffentlicht worden.

Da nach HESS Wasserstoffperoxyd in konzentrierter Lösung auf Permanganat nur langsam einwirkt, andererseits aber bekannt war, daß es in verdünnter schnell und in sehr verdünnter Lösung wiederum langsam reagiert, so war zu erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei alleiniger Änderung der Wasserstoffperoxydkonzentration

<sup>1)</sup> A. BACH, Ber. **33** (1900), 1516.

<sup>2)</sup> A. BAEYER u. V. VILLIGER, Ber. **33** (1900), 2492.

ein Maximum durchläuft. Es wurde aber gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit erst ein Minimum und dann ein Maximum aufweist.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Zu einer Permanganatlösung wurde eine mit Schwefelsäure angesäuerte Wasserstoffperoxydlösung unter Umschwenken so hinzugefügt, daß sich die beiden Lösungen möglichst schnell vermischten. Gemessen wurde der Zeitunterschied zwischen dem Zeitpunkt der Mischung und dem der Entfärbung, der sehr scharf zu beobachten war, da die Färbung bei den hier innegehaltenen Konzentrationen plötzlich von ganz schwach Rosa in Weiß umschlägt. Die Ursache dieses plötzlichen Abbruchs der Reaktion ist bekannt. Die Entfärbung des Permanganats durch Wasserstoffperoxyd wird von  $Mn^{++}$ -Ionen katalysiert. Diese Katalyse beruht nach BAEYER und VILLIGER (l. c.) auf der intermediären Bildung von Mangansulfat. Da bei der Reaktion  $Mn^{++}$ -Ionen gebildet werden, verläuft sie autokatalytisch.

Bei allen Versuchen war das Wasserstoffperoxyd im Verhältnis zum Permanganat in großem, zum Teil sogar in sehr großem Überschuß vorhanden. Die gemessene Entfärbungszeit (E.-Z.) ist daher ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der kleine Permanganatmengen mit großen Peroxydmengen reagieren. Und da diese Reaktion stark autokatalytisch verläuft, so ist die Entfärbungszeit im wesentlichen bestimmt durch die Geschwindigkeit im Beginn der Reaktion.

Um übersichtliche Ergebnisse zu erhalten, wurden die Konzentrationen der einzelnen Reaktionsteilnehmer so gewählt, daß nach der Vermischung der beiden Lösungen, also zu Beginn der Reaktionszeit, bei allen Versuchen der gleichen Messungsreihe alle Konzentrationen bis auf die des Wasserstoffperoxyds konstant blieben. Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur angestellt und jede Messungsreihe im Verlauf von wenigen Stunden zu Ende geführt, wobei darauf geachtet wurde, daß sich in dieser Zeit die Temperatur der Lösungen nicht um mehr als  $1^{\circ}$  änderte. Daß sich die Temperaturen, bei denen verschiedene Messungsreihen angestellt wurden, bisweilen um mehrere Grade unterscheiden, ist deshalb unbedenklich, weil mit verschiedenen Permanganatlösungen angestellte Messungsreihen ohnehin nicht die gleichen Entfärbungszeiten ergaben. Dies rührt daher, daß Permanganatlösungen derselben Permanganatkonzentration im allgemeinen nicht die gleiche  $Mn^{++}$ -Ionenkonzentration haben, und die gemessenen Reaktionszeiten sehr stark von der  $Mn^{++}$ -Konzentration der Lösung bei Beginn des Versuches abhängen. Auch wenn man ein größeres Volum, etwa  $20\text{ cm}^3$  einer sauren Wasserstoffperoxydlösung zu einem kleinen Volum etwa  $0,5\text{ cm}^3$ , einer Permanganatlösung hinzufügt, erhält man keine übereinstimmenden Reaktionszeiten, weil im Augenblick des Reaktionsbeginns noch keine vollständige Vermischung eingetreten ist und daher die  $Mn^{++}$ -Konzentration in einzelnen Teilen der Lösung verschieden ist. Reproduzierbare Ergebnisse wurden erzielt,



wenn die Volume der beiden in Reaktion zu bringenden Lösungen etwa gleich waren. Je nach der Konzentration des Wasserstoffperoxyds wurde für jede der beiden Reaktionslösungen ein Volumen von 5—250 cm<sup>3</sup> gewählt. Die Peroxyd-lösungen wurden aus stabilisatorfreiem Perhydrol Merck bereitet.

Als Beispiel sei Meßreihe 4 mitgeteilt. Bei allen Versuchen wurden zunächst zwei Lösungen hergestellt. Lösung 1 enthielt eine Mischung von 1 cm<sup>3</sup> Kaliumpermanganat der in Tabelle 1 Spalte 1 angegebenen Konzentration und der in Spalte 2 angegebenen Wassermenge. Lösung 2 bestand aus einer Mischung von 2 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure der in Spalte 3 angegebenen Konzentration, der in Spalte 4 angegebenen Menge Wasserstoffperoxyd, der in Spalte 5 angegebenen Konzentration und der in Spalte 6 angegebenen Wassermenge. Die Wassermengen waren so gewählt, daß nach dem Vermischen der beiden Lösungen die Konzentrationen betrugen von Kaliumpermanganat 1 Milliäquivalent im Liter (1 mÄ/Liter) und die von Schwefelsäure 10 mÄ/Liter. Die wechselnde Konzentration des Wasserstoffperoxyds ist in Spalte 7 angegeben. Spalte 8 enthält die gemessene Entfärbungszeit (E.-Z.) in Sekunden.

Tabelle 1  
Meßreihe 4: 1 mÄ/Liter KMnO<sub>4</sub>, 10 mÄ/Liter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Lösung 1		Lösung 2				H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mÄ/Liter	E.-Z. Sek.
KMnO <sub>4</sub> n.	H <sub>2</sub> O cm <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> n.	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O cm <sup>3</sup>		
			cm <sup>3</sup>	n.			
1	2	3	4	5	6	7	8
0,1	46,8	0,5	0,2	1	50	2	13
0,1	46,5	0,5	0,5	1	50	5	9
0,1	45	0,5	2	1	50	20	13
0,1	46,8	0,5	0,2	17	50	34	20
0,1	42	0,5	5	1	50	50	27
0,01	0	0,05	1	1	6	100	52
0,1	46	0,5	1	17	50	170	100
0,01	0	0,05	2	1	5	200	155
0,1	45	0,5	2	17	50	340	275
0,01	0	0,05	5	1	2	500	630
0,1	42	0,5	5	17	50	850	630
0,01	0	0,05	1	17	6	1700	580
0,01	0	0,05	5	17	2	8500	150

In Fig. 1 ist das Versuchsergebnis graphisch dargestellt, wobei der Logarithmus der mÄ/Liter H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Abszisse und der negative Logarithmus von 1/E.-Z. als Ordinate gewählt ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit ansteigender Konzentration erst an, erreicht ein Maximum<sup>1)</sup>, sinkt ab, erreicht ein Minimum<sup>2)</sup>, und steigt wieder an.

1) Das dem Minimum von log 1/E.-Z. entspricht.  
2) Das dem Maximum von log 1/E.-Z. entspricht.

Diese Minima und Maxima traten bei Veränderung der Konzentrationen, der Reaktionsteilnehmer und der Reaktionstemperaturen immer wieder auf, wenn auch die Entfärbungszeiten je nach den Reaktionsbedingungen sehr verschieden waren. Zunächst wurde die Lage des Minimums der Reaktionsgeschwindigkeit (Maximum von  $\log 1/\text{E.-Z.}$ ) in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des

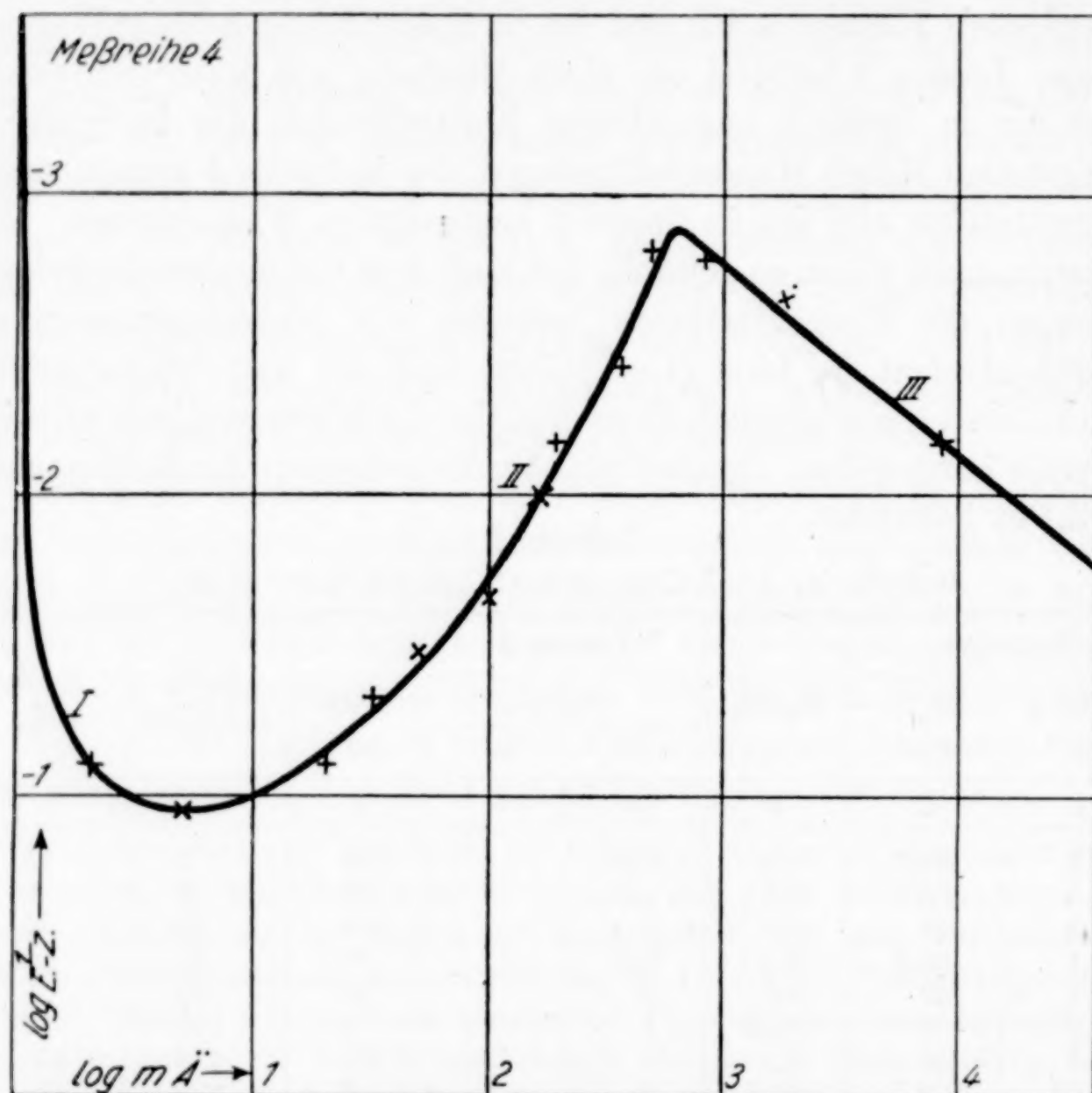


Fig. 1

Permanganats untersucht. Das Minimum lag bei allen Versuchen zwischen 340 und 850 mÄ/Liter Wasserstoffperoxyd, etwa bei 500 mÄ/Liter. Die Änderung der Reaktionszeit im Minimum, also bei einer Konzentration von 500 mÄ/Liter  $\text{H}_2\text{O}_2$ , in Abhängigkeit von der Konzentration des Permanganats geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Je kleiner die Permanganatkonzentration im Augenblick der Vermischung ist, um so länger ist die Zeit bis zur völligen Entfärbung. Die Zeit wächst etwa dem Quadrate der Permanganat-



konzentration umgekehrt proportional. Aus Tabelle 3 ist die Änderung der Entfärbungszeit mit der Schwefelsäurekonzentration bei konstant gehaltener Permanganatkonzentration zu entnehmen.

Tabelle 2

Meßreihe	Milliäquivalente pro Liter			E.-Z. Sekunden
	KMnO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
4	1	10	500	630
8	0,25	10	500	2280
6	0,05	10	500	5400

Tabelle 3

Meßreihe	Milliäquivalente pro Liter			E.-Z. Sekunden
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
9	100	0,25	500	9900
8	10	0,25	500	2280
10	1	0,25	500	1320
11	0,1	0,25	500	470

In der Gegend des Minimums der Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich also die Reaktionszeit mit der Konzentration der Schwefelsäure in der Weise, daß sie um so größer ist, je höher die Konzentration der Schwefelsäure ist. Ganz roh kann man etwa sagen, daß die Entfärbungszeit der Quadratwurzel aus der Schwefelsäurekonzentration proportional anwächst.

Ebenso wie die Lage des Geschwindigkeitsminimums, ist auch die des Geschwindigkeitsmaximums von der Konzentration des Permanganats unabhängig. Es liegt zwischen 5 und 10 mÄ/Liter H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Der Einfluß der Permanganatkonzentration auf die Reaktionszeit ist im Geschwindigkeitsmaximum der Richtung nach der gleiche wie im Minimum. Dies geht aus Tabelle 4 hervor. Bei den in dieser aufgeführten Meßreihen 12 und 13, und bei anderen, später erwähnten Meßreihen enthielten die Ausgangslösungen noch Mn<sup>++</sup>-Ionen.

Dieser Zusatz hatte einen doppelten Zweck. Die ohne Mn<sup>++</sup>-Zusatz zu langsam verlaufenden Reaktionen wurden bequemer meßbar, und die gemessenen Reaktionszeiten wurden leichter reproduzierbar, da der Einfluß der in jeder MnO<sub>4</sub>'-Lösung vorhandenen, kaum meßbaren Spuren Mn<sup>++</sup> zurücktrat. Der Mn<sup>++</sup>-Zusatz erfolgte als MnSO<sub>4</sub> zur Lösung. Zu dieser wurden beispielsweise bei Meßreihe 12 und 13 je 1 cm<sup>3</sup> 0,005 n-MnSO<sub>4</sub> hinzugegeben.

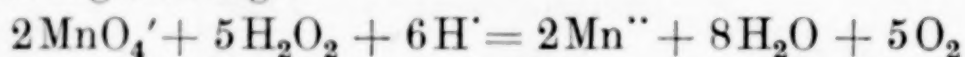
Unerwartet zeigten diese Versuche, daß der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration im Geschwindigkeitsmaximum nach der um-

gekehrten Richtung geht als im Minimum. Im Maximum wirkt ein Zusatz von Schwefelsäure beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Tabelle 4

Meßreihe	Milliäquivalente pro Liter				Zeit Sekunden
	Mn <sup>++</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KMnO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
9	0	100	0,25	5	9
10	0	1	0,25	5	75
11	0	0,1	0,25	5	88
12	0,05	100	0,25	10	2,6
13	0,05	1	0,25	10	7,2

Dieses Verhalten der Schwefelsäure ist ganz normal. Denn nach der Reaktionsgleichung:



nehmen die H<sup>+</sup>-Ionen an der Reaktion teil, ist also zu erwarten, daß diese durch Schwefelsäurezusatz beschleunigt wird. Demnach bedarf nur die Tatsache, daß Schwefelsäurezusatz bei konzentriertem Wasserstoffperoxyd entgegengesetzt wirkt, einer besonderen Erklärung. Man könnte daran denken, dies durch die Bildung von Monosulfopersäure:



zu erklären. Denn Sulfomonopersäure wirkt nach BAEYER und VILLIGER (l. c.) nur langsam auf Permanganat ein. Diese Erklärung ist aber unzutreffend, denn (vgl. Meßreihe 8, 10 und 11 in Tabelle 3) schon ein sehr kleiner Zusatz von Schwefelsäure bringt eine sehr starke Reaktionsverzögerung hervor. Bei Meßreihe 10 z. B. enthält die Lösung auf 500 Milliäquivalente Wasserstoffperoxyd nur 1 Milliäquivalent Schwefelsäure. Selbst wenn die Säure quantitativ Sulfomonopersäure gebildet hätte, sollten immer noch 499 Milliäquivalente Wasserstoffperoxyd in der Lösung vorhanden, die Reaktionsgeschwindigkeit sollte also ungeändert sein.

Zur Erklärung des reaktionsverzögernden Einflusses der Schwefelsäure kann man die folgende, zunächst in der Luft hängende Annahme machen, die aber durch später mitgeteilte Beobachtungen gestützt wird. Wir nehmen an, daß in konzentrierten Wasserstoffperoxydlösungen dieses als Polymerisationsprodukt (etwa als H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) vorliegt und daß die Reaktionsträgheit konzentrierter Peroxydlösungen daher rührt, daß dieses Polymerisationsprodukt sehr viel langsamer als H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Permanganat reagiert. Dann kann man weiter annehmen, daß diese Reaktion durch Schwefelsäure noch



weiter verzögert wird. Das heißt aber nichts anderes als daß das Polymerisationsprodukt durch Schwefelsäure stabilisiert wird. Es entsteht nun die Frage, auf die hier nur hingewiesen werden soll, ob nicht auch die Wirkung anderer, bekannter Stabilisatoren darin besteht, daß sie die Reaktionsgeschwindigkeit des polymeren Wasserstoffperoxyds negativ katalysieren. Solche  $H_4O_4$ -Stabilisatoren müßten sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, von denen des monomeren Peroxyds dadurch unterscheiden, daß ihre stabilisierende Wirkung erst in Lösungen, die mehr als 500 Milliäquivalente Wasserstoffperoxyd pro Liter enthalten, hervortritt. Die Verschiedenheit im Verhalten konzentrierter und verdünnter Peroxydlösungen zeigt sich auch bei der  $Mn^{++}$ -Ionenkatalyse. Dies geht aus Tabelle 5 deutlich hervor, in der 2 Meßreihen nebeneinandergestellt sind, die sich nur durch ihren Gehalt an  $Mn^{++}$ -Ionen unterscheiden.

Tabelle 5

1 mÄ/Liter  $KMnO_4$ , 10 mÄ/Liter  $H_2SO_4$ , 0 mÄ/Liter  $Mn^{++}$  in Meßreihe 4  
und 2 mÄ/Liter  $Mn^{++}$  in Meßreihe 6

mÄ/Liter $H_2O_2$	E.-Z. in Sekunden		mÄ/Liter $H_2O_2$	E.-Z. in Sekunden	
	Meßreihe 4	Meßreihe 6		Meßreihe 4	Meßreihe 6
2	13	0	850	630	0
5	9	0	1700	580	4
34	20	0	8500	150	38
170	100	0			

Die Reaktion zwischen Permanganat und verdünntem  $H_2O_2$  wird durch den Zusatz der  $Mn^{++}$ -Ionen so stark katalysiert, daß die Reaktionszeit unmeßbar klein wird. Daß auch bei einem Gehalt von 100—850 mÄ/Liter  $H_2O_2$ , bei dem, wie wir später sehen werden, die Konzentrationen des Polymerisationsproduktes die des normalen Wasserstoffperoxyds übertrifft, die Reaktion bei Anwesenheit von  $Mn^{++}$ -Ionen unmeßbar schnell verläuft, erklärt sich folgendermaßen. Das monomere Peroxyd reagiert bei Anwesenheit der  $Mn^{++}$ -Ionen momentan. Dadurch wird das Gleichgewicht zwischen polymerem und monomerem Peroxyd zugunsten von letzterem verschoben. Daher wird sekundär auch die Reaktionsgeschwindigkeit des Polymerisationsproduktes durch  $Mn^{++}$  beschleunigt.

Die Tatsache, daß das Maximum und das Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des Permanganats und der Schwefelsäure stets bei der gleichen Wasserstoffperoxydkonzentration liegt, läßt sich ebenfalls durch obige Annahme erklären. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Ansteigen der Wasserstoffperoxydkonzentration bis in das Gebiet von etwa 5 mÄ/Liter  $H_2O_2$  ist normal (Kurventeil I in Fig. 1). In diesem Gebiete sind keine auf Polymerisation hindeutenden Erscheinungen zu

beobachten. Ebenso nimmt im Gebiete oberhalb 800 mÄ/Liter  $\text{H}_2\text{O}_2$  die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration in an sich normaler Weise (Kurventeil III in Fig. 1) zu. Aber diese Lösungen reagieren mit Permanganat mehr als 100mal langsamer als zu erwarten war. Das erklärt sich durch die obige Annahme, daß diese Lösungen kein monomeres, sondern nur noch polymeres Peroxyd enthalten. Die anormale Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit ansteigender Konzentration zeigt sich nur in dem Zwischengebiete von 5—800 mÄ/Liter (Kurventeil II in Fig. 1). Diese Anomalie kann durch die Annahme, daß in diesem Konzentrationsbereich die Wasserstoffperoxydmolekeln etwa im Sinne des Gleichgewichts



teilweise polymerisiert sind, ebenfalls erklärt werden.

Zu genauer Berechnung fehlen die erforderlichen Daten. Es müssen daher sowohl im Gebiete, in dem nur  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wie im Gebiete, in dem nur  $\text{H}_4\text{O}_4$ -Molekeln angenommen werden, noch weitere vereinfachende Annahmen gemacht werden. Wir setzen im Gebiete der kleinen Peroxydkonzentrationen ( $< 5$  mÄ/Liter) die reziproke Entfärbungszeit  $\text{E.-Z.}^{-1}$  der Wasserstoffperoxydkonzentration  $\text{H}_2\text{O}_2$  proportional

$$k = \frac{\text{E.-Z.}^{-1}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{angew.}}} \quad (1)$$

Ferner machen wir die Annahme, daß diese Beziehung auch für konzentriertere Lösungen (im Intervall zwischen 850 und 5 mÄ/Liter  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) gilt. Daraus läßt sich für diese Lösungen die wahre  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ber.}}$  berechnen. Nimmt man an, daß das andere Peroxyd als  $\text{H}_4\text{O}_4$  vorhanden ist, so kennt man auch die  $\text{H}_4\text{O}_4$ -Konzentration  $[\text{H}_4\text{O}_4]$ . Diese ist nämlich gleich der halben Differenz zwischen der angewandten und der berechneten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration:

$$[\text{H}_4\text{O}_4] = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{angew.}} - [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ber.}}}{2} \quad (2)$$

Nun nehmen wir zwischen den so berechneten  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{H}_4\text{O}_4$ -Konzentrationen ein Gleichgewicht an, für das die Beziehung gilt

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ber.}}^2 \cdot ([\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{ber.}} + [\text{H}_4\text{O}_4]_{\text{ber.}})^2}{[\text{H}_4\text{O}_4]_{\text{ber.}}} \quad (3)$$

Das in runde Klammern eingeschlossene Glied enthält die Gesamtzahl der im Einheitsvolumen der Lösung vorhandenen Peroxydmolekeln. Aus dem Mittelwerte der so erhaltenen Konstanten  $k$  und  $K$  kann man die Entfärbungszeit zurückberechnen. Die so er-



rechneten Werte stimmen mit den beobachteten größenordnungs-  
mäßig überein. Eine bessere Übereinstimmung ist bei den vielen  
vereinfachenden Annahmen der Berechnung und bei dem komplexen  
Zeitbegriff, der hier unter dem Namen Entfärbungszeit zusammen-  
gefaßt ist, nicht zu erwarten.

Tabelle 6

mÄ/Liter			E.-Z. in Sek.			mÄ/Liter			E.-Z. in Sek.		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			gef. ber.			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			gef. ber.		
Meßreihe 9: 0,25 mÄ/Liter KMnO <sub>4</sub> , 100 mÄ/Liter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . $k = 0,10$ , $K = 5,0$											
0,5	13,2	20,0	5,0	9,2	9,8						
1,0	12,8	10,0	10	12,6	11,2						
2,0	11,2	8,7	20	14,8	14,8						
Meßreihe 10: 0,25 mÄ/Liter KMnO <sub>4</sub> , 1 mÄ/Liter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . $k = 0,0080$ , $K = 3,5$											
0,2	780	625	50	390	310						
0,5	200	250	100	570	477						
1,0	115	125	200	720	670						
2,0	80	63	500	1320	1057						
20	165	224									
Meßreihe 11: 0,25 mÄ/Liter KMnO <sub>4</sub> , 0,1 mÄ/Liter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . $k = 0,0030$ , $K = 40$											
1,0	215	333	50,0	339	271						
2,0	156	167	100	390	378						
5,0	88	67	200	420	546						
20,0	210	187									
Meßreihe 12: 0,25 mÄ/Liter KMnO <sub>4</sub> , 100 mÄ/Liter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,05 mÄ/Liter MnSO <sub>4</sub> $k = 0,14$ , $K = 60$											
0,20	25,0	36,0	10,0	2,6	3,1						
0,50	15,2	14,3	20	3,0	3,5						
1,0	8,7	7,1	50	3,2	5,9						
2,0	4,8	3,6	100	6,0	6,6						
5,0	2,7	2,5									
Meßreihe 13: 0,25 mÄ/Liter KMnO <sub>4</sub> , 1 mÄ/Liter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,05 mÄ/Liter MnSO <sub>4</sub> $k = 0,020$ , $K = 800$											
1,0	76,4	50	20,0	8,8	8,5						
2,0	15,0	25	50,0	9,4	10,3						
5,0	9,3	10,0	100	14,0	18,0						

### Zusammenfassung

1. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffperoxyd-Permanganat-  
reaktion gehorcht einer eigenartigen Gesetzmäßigkeit. Die Reaktions-  
geschwindigkeit nimmt — ceteris paribus — mit steigender Peroxyd-  
konzentration erst zu, dann ab, dann wieder zu.

2. Dieser anormale Reaktionsverlauf kann durch die Annahme  
erklärt werden, daß das Peroxyd in konzentrierten Lösungen  
polymer ist.

3. Für diese Annahme spricht erstens die Tatsache, daß sie angenähert (eine genauere Berechnung ist nicht leicht durchführbar) die gemessenen Geschwindigkeiten zu berechnen gestattet.

4. Die Lage des Maximums und Minimums der Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von der Peroxydkonzentration der Lösung ab und ist von der Konzentration aller anderen Reaktionsteilnehmer unabhängig. Das beweist, daß nur die Peroxydmolekeln diese Anomalie veranlassen.

5. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird im Maximum und im Minimum durch die gleiche Molekelart verschieden beeinflußt. Schwefelsäurezusatz beschleunigt die Reaktion im Maximum und verzögert sie im Minimum;  $Mn^{++}$ -Ionen katalysieren die Reaktion sehr stark im Maximum, wenig im Minimum. Im Maximum und Minimum müssen also Permanganat und Wasserstoffperoxyd in ganz verschiedener Weise miteinander reagieren.

6. Nimmt man an, daß im Maximum monomeres, im Minimum polymeres Wasserstoffperoxyd reagiert, so enthalten Wasserstoffperoxydlösungen von weniger als 5 mÄ/Liter nur monomeres und solche von mehr als 500 mÄ/Liter nur polymeres Peroxyd. Zwischen diesen beiden Konzentrationen stehen beide Molekelarten im Gleichgewicht.

7. Eine Molekelgröße von  $H_4O_4$  für das Polymerisationsprodukt reicht zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen aus<sup>1)</sup>.

Die mitgeteilten Versuche haben die Frl. stud. E. ENGELMANN und G. WASSERMANN ausgeführt, wofür ich ihnen bestens danke.

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Bei der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds im Dunkeln und durch Belichtung hatten ALLMAND u. STYLE (Journ. chem. Soc. London 1930, 596) ebenfalls ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Dieses liegt bei einer Konzentration von etwa 10000 mÄ/Liter  $H_2O_2$ , während ich ein Geschwindigkeitsmaximum zwischen 5 und 10 mÄ/Liter  $H_2O_2$  beobachtete. Lösungen mit mehr als 1700 mÄ/Liter  $H_2O_2$  wurden von mir nicht untersucht, während andererseits ALLMAND u. STYLE nicht unter 50 mÄ/Liter  $H_2O_2$  heruntergingen.

**Berlin**, April 1934. Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1934.



## Die Dichteabnahme des Quarzes beim Reiben

Von G. TAMMANN und G. MORITZ

Mit einer Figur im Text

R. C. RAY<sup>1)</sup> fand, daß durch Reiben die Dichte des Quarzes von  $2,638 \pm 0,002$  auf  $2,528 \pm 0,002$  sinkt und daß die Lösungswärme in Flußsäure von  $30,20 \pm 0,1$  auf  $32,46 \pm 0,01$  zunimmt. Die Lösungswärme des Quarzglasess nimmt dagegen durch Reiben von  $37,24 \pm 0,2$  auf  $36,95 \pm 0,02$  ein wenig ab. Beim Reiben ändert sich also die Dichte des Quarzes in der Richtung auf die des Glases, und in derselben Richtung ändert sich auch die Lösungswärme.

Wenn diese Änderungen durch die Kaltbearbeitung beim Reiben bedingt sind, so müßte beim Erhitzen des geriebenen Quarzes seine Dichte zunehmen. Folgende Versuche zeigen, daß das nicht der Fall ist. Aus Dörentruper Quarzmehl Nr. 2 wurde durch Schlämmen ein gröberes Pulver von der Korngröße  $50\text{--}150\mu$  hergestellt. Das Pulver ergab beim Abdampfen mit Flußsäure  $0,5\%$  Rückstand. Die Dichte dieses Pulvers wurde im Pyknometer zu  $2,655 \pm 0,003$  bestimmt (LANDOLT-BÖRNSTEIN: 2,653). Zur Dichtebestimmung wurde das Pulver zuerst eine halbe Stunde in destilliertem Wasser gekocht, abfiltriert und feucht in das Pyknometer ( $2\text{ cm}^3$ ) gebracht. In einem evakuierten Exsikkator wurde das Pyknometer mit seinem Inhalt nochmals ausgekocht, dann mit Wasser gefüllt und gewogen. Nach der Wägung wurde die Menge des in dem Pyknometer enthaltenen Quarzpulvers bestimmt und aus diesen Daten seine Dichte berechnet.

Die Dichteabnahme beim Reiben des Quarzes hängt von dem Druck, mit dem das Quarzpulver gerieben wird, ab. Drückt man auf das Pistill nur schwach, so erreicht man durch fünfstündiges Reiben einer Menge von  $0,5\text{ g}$  eine Dichteabnahme von  $1\%$ . Drückt man aber stark auf das Pistill, mit einer Last von etwa  $20\text{ kg}$ , so kann man in 5 Stunden eine Dichteabnahme von etwa  $10\%$  erreichen. Die Korngröße sinkt dabei unter  $1\mu$ . Beim Reiben unter jenem Druck in einer Achatschale dringt unter dem Achatpistill ein

<sup>1)</sup> R. C. RAY, Proc. Roy. Soc. 101 A (1922), 509; 102 A (1923), 640.

gelbroter Lichtschimmer hervor, der selbst im Tageslicht deutlich sichtbar ist. Beim Reiben der Achatschale mit dem Pistill beobachtet man dieselbe Lichterscheinung, wenn auch etwas schwächer. Beim Reiben wird das ursprünglich weiße Quarzpulver nach 2 Stunden deutlich hellgrau-braun. Bei weiterem Reiben wird diese Farbe deutlicher. Beim Erhitzen auf  $500^{\circ}$  wird das Pulver schon nach einer Stunde wieder fast weiß. Die Färbung könnte durch abgeriebenes Achatpulver verursacht werden. Beim Reiben von 0,5 g Quarzpulver während 2 Stunden wurden 0,061 g Achat abgerieben. Wenn bei fünfstündigem Reiben 0,152 g Achat abgerieben würden, so würde dadurch bei einer Dichte des Achates von 2,5 eine Abnahme der Dichte des Quarzes um 1,5%, und bei einer Dichte des Achates von 2,8 eine Zunahme der Dichte des Quarzes um 1,5% hervorgerufen werden.

In folgender Tabelle sind angegeben die Dichte des Ausgangsmaterials, des 5 Stunden geriebenen und des auf verschiedene Temperaturen erhitzten Quarzes, bezogen auf die Dichte des Wassers bei  $4^{\circ}\text{C}$ .

Tabelle 1

	Dichte bei $20^{\circ}\text{C}$
Ausgangsmaterial . . . . .	$2,655 \pm 0,003$
5 Stunden gerieben . . . . .	$2,372 \pm 0,005$
1 Stunde auf $500^{\circ}$ erhitzt . . . . .	$2,409 \pm 0,01$
5 Stunden auf $500^{\circ}$ erhitzt . . . . .	$2,403 \pm 0,01$
5 Stunden auf $800^{\circ}$ erhitzt . . . . .	2,386
3 Stunden auf $1000^{\circ}$ erhitzt . . . . .	2,345
1 Stunde auf $1300^{\circ}$ erhitzt . . . . .	2,342

Beim Schmelzen des ursprünglichen Quarzes vor der Knallgasflamme erhielt man Kügelchen, die wenig Luftblasen enthielten und die in schweren Flüssigkeiten von den Dichten 2,21—2,19 schwebten, also fast die Dichte des Quarzglas hatten. Beim Schmelzen des 8 Stunden geriebenen Quarzes konnten aber luftblasenfreie Kügelchen nicht erzielt werden.

Nach dem Erhitzen auf 800, 1000 oder  $1300^{\circ}$  war eine teilweise Vereinigung der Teilchen zu Klümpchen eingetreten, aus denen die Luft durch Auskochen möglicherweise nicht vollständig vertrieben werden konnte, wodurch die weitere Dichteabnahme zu erklären wäre. Würde es sich um einen Kaltbearbeitungseffekt handeln, so hätte beim Erhitzen die Dichte des geriebenen Quarzes auf seine ursprüngliche Dichte zunehmen müssen.

R. C. RAY fand nach 15stündigem Reiben in einem mechanisch betriebenen Achatmörser eine Dichteabnahme von nur 4,2%, wahr-



scheinlich weil der Druck auf dem Quarzpulver erheblich geringer war als beim Reiben mit der Hand.

Den Einfluß des Reibens in Abhängigkeit von der Reibzeit auf die Dichte des Quarzpulvers von der Korngröße  $50-150\mu$  bei möglichst gleichmäßigem Reiben mit der Hand gibt Fig. 1 wieder. Die Punkte beziehen sich auf die Dichte des trocken geriebenen Quarzes, die Kreuze auf die Dichte des unter Wasser geriebenen. Die Dichte des Quarzes nimmt mit der Reibdauer nicht genau linear, sondern etwas verzögert ab.

Das Reiben unter Wasser wurde vorgenommen, um eine zu hohe Erhitzung des Quarzpulvers zu verhindern. Auch beim Reiben unter Wasser trat die Leuchterscheinung, wenn auch weniger intensiv, auf. Die etwas stärkere Dichteabnahme beim Reiben unter Wasser könnte darauf zurückgeführt werden, daß beim Reiben unter Wasser der auf den Quarz ausgeübte Druck etwas stärker war als beim Trockenreiben. Die Farbänderung beim Reiben unter Wasser ist weit geringer als beim Reiben an Luft. Erst nach 5 Stunden wurde das Pulver hellgrau-braun.

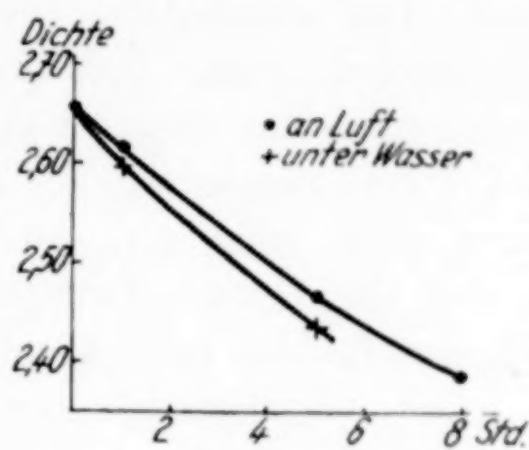


Fig. 1

Zur Entscheidung der Frage, ob beim Reiben die Dichte der einzelnen Quarzteilen in verschiedener Weise abnimmt, wurden folgende Versuche ausgeführt. Das Ausgangsmaterial von der Dichte 2,655 wurde 8 Stunden unter starkem Druck gerieben, wobei die pyknometrisch bestimmte Dichte auf 2,390 sank. Für dieses Pulver wurde die Dichte nach der Schwebemethode in folgender Weise bestimmt. Durch Mischen von Xylol und Tetrabromacetylen wurden in Glasröhrchen je  $5\text{ cm}^3$  von Mischungen hergestellt, deren Dichten um 0,01 von 2,30—2,40 wuchsen. Die Glasröhrchen wurden verschlossen, mit Paraffin gedichtet und in ein Wasserbad von  $20^\circ$  gebracht. Nach etwa 15 Minuten flockte das Pulver zusammen. Und erst nach einigen Stunden waren die Flocken gestiegen oder gefallen. In den Flüssigkeiten, deren Dichte kleiner als 2,33 war, war das ganze Pulver zu Boden gesunken, und in den Flüssigkeiten, deren Dichte über 2,34 lag, war das ganze Pulver zur Oberfläche gestiegen. Die Dichte der Teilchen des geriebenen Quarzes ist also recht homogen, und liegt zwischen 2,33 und 2,34. Sie ist etwas kleiner als die pyknometrisch bestimmte Dichte von 2,390.

Der Quarz hat einen Umwandlungspunkt bei  $575^{\circ}$ . Nimmt man von nicht geriebenem Quarz, dessen Korngröße, zwischen  $50$  und  $150\mu$  schwankt, eine Differentialerhitzungskurve auf, indem man eine Lötstelle des Thermoelementes in das Quarzpulver, die andere in Feldspatpulver bringt, so findet beim Erhitzen bei  $580^{\circ}$  eine Wärmeabsorption und beim Abkühlen bei  $570^{\circ}$  eine Wärmeabgabe statt. Das ungeriebene Quarzpulver hat also noch den normalen Umwandlungspunkt des Quarzes. Bei dem 5 Stunden geriebenem Quarz mit einer Dichte von  $2,372$  treten aber die Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe auf der Differentialerhitzungs- und Abkühlungskurve nicht mehr auf. Auch in dem Temperaturgebiet  $200\text{--}300^{\circ}$ , in dem der Umwandlungspunkt des Cristobalits liegt, konnte eine Wärmeaufnahme und -abgabe nicht festgestellt werden.

Das Verschwinden des Umwandlungspunktes könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Umwandlungszentrums in den kleinen Körnern des geriebenen Quarzes sehr gering ist. Wenn das der Fall ist, so würde die Umwandlung beim Überschreiten von  $575^{\circ}$  nur in sehr wenigen Körnern eintreten, und die damit verbundene Wärmeaufnahme würde auf der Erhitzungskurve nicht mehr sichtbar werden. Bei der Abkühlung unter  $575^{\circ}$  wäre dann, da die Umwandlung nicht eingetreten ist, eine Rückumwandlung nicht zu erwarten.

Die Möglichkeit dieser Deutung belegen folgende Versuche an Quecksilberjodid.  $\text{HgJ}_2$  hat bei  $130^{\circ}$  einen Umwandlungspunkt. Oberhalb  $130^{\circ}$  ist es gelb und unterhalb rot. Erhitzt man  $0,5\text{ g}$  rotes  $\text{HgJ}_2$  mit einer mittleren Korngröße von  $15\mu$  in einem Glasröhrchen mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von  $2^{\circ}/\text{Minuten}$ , so sieht man bei  $135^{\circ}$  die ersten gelbgewordenen Körnchen, und bei  $145^{\circ}$  ist die ganze Masse gelb geworden. Beim Abkühlen mit derselben Geschwindigkeit werden die ersten Körner bei  $110^{\circ}$  rot und die letzten bei  $90^{\circ}$ . Bei einer mittleren Korngröße von  $2,5\mu$  tritt das Gelbwerden bei  $135^{\circ}$  ein und ist bei  $150^{\circ}$  beendet. Das Rotwerden beginnt bei  $100^{\circ}$  und ist erst bei  $20^{\circ}$  beendet. Mit abnehmender Korngröße nimmt also das Temperaturintervall, in dem die Körner gelb werden, ein wenig zu. Das Intervall aber, in dem die gelben Körner rot werden, nimmt sehr stark zu. Während der Farbumschläge beobachtet man, daß eine Impfwirkung sowohl von den gelben als auch von den roten Körnern ausgeht. Verschlechtert man die Berührung der Körner untereinander dadurch, daß man das Pulver von der mittleren Korngröße  $2,5\mu$  mit Paraffinöl



verreibt, so verschiebt sich beim Erhitzen das Temperaturintervall zu höherer Temperatur (140—160°), und das Temperaturintervall des bei der Abkühlung eintretenden Rotwerdens verschiebt sich zu tieferen Temperaturen. Bei 95° werden die ersten roten Körnchen beobachtet und bei 20° sind erst 20% rot geworden.

Die folgenden Röntgenuntersuchungen hat Herr Dr. F. Laves ausgeführt. Es ergab sich, daß die Interferenzen im Diagramm des nicht geriebenen Quarzes von der Dichte 2,655 und des geriebenen von der Dichte 2,390 dieselben waren. Nur die Intensitäten der Linien des geriebenen Quarzes waren etwas schwächer. Zur Beantwortung der Frage, ob sich durch das Reiben der Gitterparameter des Quarzes ändert, wurde der nicht geriebene Quarz und der geriebene mit Steinsalzpulver gemengt, und von diesen Pulvern Diagramme aufgenommen. Es ergab sich, daß die Abstände der Steinsalzl原因en von denen des Quarzes beim nicht geriebenen und beim geriebenen Quarz nicht stärker voneinander verschieden sind als einer Differenz der Gitterparameter von 0,5% entspricht. Der Gitterparameter hat sich also beim Reiben innerhalb der Fehlergrenze nicht geändert, obwohl die Dichte stark abgenommen hat. Hieraus ist zu schließen, daß sich beim Reiben im Quarz Hohlkanäle gebildet haben.

Diese Hohlkanäle münden jedoch nicht an der Oberfläche der Teilchen. Denn wenn man eine Probe eines Quarzpulvers, dessen nach der Schwebemethode bestimmte Dichte zwischen 2,33 und 2,34 liegt, in Tetrabromacetylen bringt und eine Stunde einem Druck von 2800 kg/cm<sup>2</sup> aussetzt, so ändert sich die Dichte des Quarzpulvers nicht. Würden die Hohlräume des Quarzpulvers sich mit Tetrabromacetylen füllen (Dichte: 3,00), so wäre eine Dichtesteigerung auf 2,690 zu erwarten.

Während der Quarz beim Reiben eine starke Dichteabnahme zeigt, nimmt die Dichte des Cristobalits und des Quarzglas beim Reiben etwas zu.

Der Cristobalit wurde hergestellt durch Erhitzen von Quarzglaspulver während 2 Stunden auf 1450°. Auf der Differentialerhitzungskurve dieses Pulvers wurde eine Wärmeabsorption bei 270° und auf der Abkühlungskurve eine Wärmeentwicklung bei 230° festgestellt. Der Umwandlungspunkt des natürlichen Cristobalits liegt zwischen diesen Temperaturen. Auch das Röntgendiagramm des erhaltenen Pulvers stimmte mit dem des natürlichen Cristobalits überein. Die Änderung der Dichte beim Reiben und seine Wirkung

auf den Umwandlungspunkt des Cristobalits ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen.

Tabelle 2

	Dichte	Wärmeeffekt	
		Erhitzungs- kurve	Abkühlungs- kurve
Ausgangsmaterial . . . .	$2,315 \pm 0,003$	270°	230°
1 Stunde gerieben . . . .	$2,344 \pm 0,005$	275°	kein Effekt
2 Stunden gerieben . . . .	$2,352 \pm 0,005$	kein Effekt	kein Effekt

Wie beim Quarz so wird auch beim Cristobalit durch die Zerteilung beim Reiben die Umwandlung behindert. Die Dichte des 2 Stunden geriebenen Cristobalits ist eine homogene. Sie ergab sich nach der Schwebemethode zwischen 2,30 und 2,31.

Auch die Dichte des Quarzglases nimmt wie die des Cristobalits beim Reiben etwas zu, und seine Farbe wird beim Reiben im Achatmörser wie die des Cristobalits nach 2 Stunden schwach hellgrau-braun.

Tabelle 3

	Dichte
Ausgangsmaterial . . . . .	$2,208 \pm 0,003$
1 Stunde gerieben . . . . .	$2,258 \pm 0,005$
2 Stunden gerieben . . . . .	$2,260 \pm 0,005$

Die Dichte der einzelnen Quarzglaskörnchen lag nach zweistündigem Reiben nach der Schwebemethode zwischen 2,24 und 2,26.

### Zusammenfassung

Die Dichte des Quarzes nimmt bei starkem Reiben um etwa 10% ab. Diese Dichteabnahme ist zurückzuführen auf die Bildung von Hohlkanälen beim Reiben, welche aber merkwürdigerweise die Oberfläche nicht erreichen. Durch die Zerteilung beim Reiben wird die Umwandlung des Quarzes behindert. Die Dichten des Cristobalits und des Quarzglases nehmen beim Reiben im Gegensatz zu der des Quarzes nicht ab, sondern um etwa 2% zu.

**Göttingen**, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1934.



## Die Farbe und Natur von Jodlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln

Von EUGEN CHIRNOAGĂ und EUGENIA CHIRNOAGĂ

Mit 7 Figuren im Text

### Einleitung

Das metallische Jod löst sich leicht in einer großen Anzahl von organischen Lösungsmitteln wie auch in Lösungen von Metalljodiden. Die Farbe der Jodlösungen ändert sich mit der Natur der Lösungsmittel. Ihre Eigenschaften wurden von einer großen Anzahl von Forschern studiert, welche, besonders über die Farbenunterschiede erstaunt, versucht haben, dieser interessanten Erscheinung eine Erklärung zu geben.

Nach ihrer Färbung wurden die Jodlösungen von VAUBEL<sup>1)</sup> in drei Arten eingeteilt: violette, rotviolette und braune; GAUTHIER und CHARPY<sup>2)</sup> unterscheiden vier Arten: violette, rote, rotbraune und braune. AMANN<sup>3)</sup> hingegen teilt sie in a) violette bis rotviolette, b) braunviolette, c) rote, d) gelbe, e) braune, gelbbraune und rotbraune, f) farblose ein. Die Mehrzahl der Forscher zieht jedoch eine einfachere Einteilung in zwei Gattungen vor, und zwar in braune und violette Lösungen.

Es wurde auch versucht, eine Regel aufzustellen, nach der die Substanzen, welche in ihrem Molekül Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff enthalten, mit Jod braune Lösungen geben; wenn wir aber bedenken, daß Schwefelkohlenstoff Schwefel in seinem Molekül enthält und trotzdem mit Jod violette Lösungen gibt, so stellen wir fest, daß man einer solchen Regel auf keinen Fall allgemeine Gültigkeit zusprechen kann.

Es wurden zahlreiche Auslegungen vorgeschlagen, um die Farbenunterschiede der Jodlösungen zu erklären.

<sup>1)</sup> VAUBEL, Journ. prakt. Chem. **63** (1901), 171.

<sup>2)</sup> GAUTHIER u. CHARPY, Compt. rend. **110** (1890), 189; **111** (1891), 645.

<sup>3)</sup> AMANN, Z. Kolloidchem. **6** (1910), 235; **7** (1910), 67 und Kolloid-Beih. **3** (1912), 337.

Lange Zeit dachte man, daß dieser Unterschied auf eine Verschiedenheit des Molekularzustandes des gelösten Jodes zurückzuführen sei, und zwar, daß sich das Jod in den violetten Lösungen in der Molekularform  $J_2$ , in den braunen hingegen in der Form von Doppelmolekülen  $J_4$  befinde. BECKMANN aber und seine Mitarbeiter<sup>1), 2), 3), 4)</sup>, dann HERTZ<sup>5)</sup>, NERNST<sup>6)</sup>, BIDDLE<sup>7)</sup> und andere haben bewiesen, daß das Molekulargewicht des Jodes in verschiedenen Lösungsmitteln fast unabhängig von der Farbe der Lösungen ist. Nach diesen Autoren ist die braune Farbe auf Additionsverbindungen zurückzuführen, die das Jod mit den Molekülen des Lösungsmittels eingeht.

Im besonderen wird die Existenz dieser Additionsverbindungen bei der Lösung von Jod in Jodkaliumlösungen als bewiesen betrachtet. In dieser Lösung hätten wir Additionsverbindungen, deren Zusammensetzungen sich, je nach der Konzentration der Lösung in Jod  $KJ_3$ ,  $KJ_4$  und  $KJ_5$  bewegen würde, während das in Freiheit gesetzte Ion  $J_3'$  wäre. Einzelne dieser Additionsverbindungen sollen isoliert und ihre Gleichgewichtskonstanten von HILDEBRAND und GLASCOCK<sup>8)</sup> ermittelt worden sein.

Man kennt außerdem seit langem den Einfluß der Temperatur auf die Farbe der Jodlösungen. So hat WOENTING<sup>9)</sup> gezeigt, daß die violette Lösung von Jod in Petroleum bei  $-90^\circ C$  braun wird und durch Erwärmen wieder ihre ursprüngliche Farbe erhält. Die bei gewöhnlicher Temperatur braunen Lösungen hingegen haben bei Erwärmen die Neigung violett zu werden. So erscheint die violette Farbe bei den Lösungen von Jod in Fettsäuren gegen  $100^\circ C$ , während man, um denselben Effekt mit einer Lösung in Äther zu erreichen, bis nahe an die kritische Temperatur des Äthers erhitzen muß. Daraus würde folgen, daß die Additionsverbindungen, denen man die braune Farbe der Lösungen von Jod in gewissen Lösungsmitteln zuschreibt, unstabil sind und sich bei höheren Temperaturen zerlegen, indem sie molekulares Jod in Freiheit setzen.

<sup>1)</sup> BECKMANN, Z. phys. Chem. **5** (1890), 76.

<sup>2)</sup> BECKMANN u. STOCK, Z. phys. Chem. **17** (1895), 107.

<sup>3)</sup> BECKMANN, Z. phys. Chem. **58** (1891), 543.

<sup>4)</sup> BECKMANN u. WOENTING, Z. anorg. Chem. **67** (1910), 17.

<sup>5)</sup> HERTZ, Z. phys. Chem. **6** (1890), 358.

<sup>6)</sup> NERNST, Z. phys. Chem. **8** (1891), 110.

<sup>7)</sup> BIDDLE, Amer. Chem. Journ. **29** (1903), 341.

<sup>8)</sup> HILDEBRAND u. GLASCOCK, Journ. Am. chem. Soc. **31** (1909), 26.

<sup>9)</sup> WOENTING, Z. phys. Chem. **68** (1909), 513.



Es besteht eine andere sehr wichtige Tatsache, die ebenfalls schon frühzeitig von Forschern wie HARRISON<sup>1)</sup> und AMANN<sup>2)</sup> beobachtet wurde, und zwar, daß besonders die braunen Lösungen zahlreiche, im Ultramikroskop sichtbare, Mizellen enthalten.

AMANN behauptet, daß die braunen Lösungen von Jod in Jodkalium, Alkohol, Glyzerin, Nitrobenzol, Äther usw. sehr zahlreiche Mizellen enthalten. In Zusammenhang mit dieser Beobachtung AMANN's müssen wir sagen, daß es uns, obgleich wir solche Lösungen oft und mit der größten Sorgfalt im Ultramikroskop untersucht haben, unmöglich war, die Gegenwart der Mizellen anders als in Ausnahmefällen und dann in äußerst geringer Zahl zu entdecken.

Aus den Untersuchungen AMANN's geht noch hervor, daß das Licht eine interessante Wirkung auf gewisse Jodlösungen hat, indem es die Bildung von Mizellen im Innern der Lösung hervorruft (Photophase). Die durch Beleuchtung gebildeten Mizellen werden schnell von den Wänden des die Lösung enthaltenden Gefäßes adsorbiert, wie es STOBBE und SMITH<sup>3)</sup> versichern.

Gleichfalls AMANN stellt auch die Gegenwirkung von Licht und Temperatur fest und stellt sogar ein Gesetz auf, nach welchem jeder Lichtintensität eine gewisse Temperatur entspricht, über welcher die Photophase nicht mehr erscheint oder verschwindet, wenn sie sich vorher gebildet hatte.

J. GROH und I. KELP<sup>4)</sup> nahmen sich vor zu untersuchen, ob eine Abhängigkeit zwischen der Farbe der Jodlösungen und der Diffusionsgeschwindigkeit existiere, indem sie von der Hypothese ausgingen, daß das Jod in den braunen Lösungen solvatiert wäre, d. h. eine Anzahl von Molekülen des Lösungsmittels aufgenommen hätte. Die Autoren erwarteten, daß das Jod in den violetten Lösungen schneller als in den braunen diffundieren würde. Die Versuchsergebnisse haben diese Erwartung nicht bestätigt. Viel bestimmter scheinen die mit Lösungsmittelgemischen, wie Schwefelkohlenstoff gemischt mit verschiedenen Proportionen von Äther, oder mit Chloroform und Alkohol erhaltenen Resultate zu sein. Die Versuchsziffern geben in diesem Falle an, daß der Alkohol und der Äther, also Lösungsmittel, die mit Jod braune Lösungen geben, die Diffusionsgeschwindigkeit wohl verringern, aber in so schwachem Maße,

<sup>1)</sup> HARRISON, Z. Kolloidchem. 9 (1911), 5.

<sup>2)</sup> AMANN, l. c.

<sup>3)</sup> STOBBE u. SMITH, Z. wiss. Photogr. 20 (1920), 57.

<sup>4)</sup> J. GROH u. I. KELP, Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 321.

daß diese Wirkung kaum die Versuchsfehler übersteigt. Aus diesem Grunde kann man nicht einmal aus diesen Versuchen eine bestimmte Schlußfolgerung ziehen.

LOTTERMOSER<sup>1)</sup> folgert, nachdem er die zur Erklärung des Zustandes des Jodes in Lösungen gemachten Arbeiten überblickt, daß sich das Jod in Lösungen 1. als Ion, 2. als freies Jod in wirklichen Lösungen, 3. als freies Jod in Form von ultramikroskopischen Mizellen, welche so groß werden können wie 4. mikroskopische Teilchen, 5. als mit den Molekülen des Lösungsmittels verbundenes Jod, 6. in kolloidem Zustande, 7. als Adsorptionsverbindungen, deren Zusammensetzung sich mit der Konzentration, der Temperatur und der Beleuchtung ändert, befinden kann.

Aus der obenstehenden kurzgefaßten Darstellung ist zu ersehen, daß man bis heute eine befriedigende und allgemein anwendbare Erklärung nicht kennt, obgleich die zur Erklärung des Zustandes des Jodes in Lösungen und des Zusammenhanges zwischen der Farbe der Lösungen und dem Zustande des gelösten Jodes unternommenen Arbeiten sehr zahlreich sind.

#### Grundsätzliches

Man nimmt heute allgemein an, daß die violetten Jodlösungen wahre Lösungen sind, in welchen das Jod sich im Zustande molekularer Dispersion befindet, da es dieselbe Farbe wie im dampfförmigen Zustande hat, und daß wir es andererseits in den braunen Lösungen mit Additionsverbindungen zu tun haben, die das Ion  $J_3'$  frei werden lassen. Diesem Ion wird die gelbbraune Farbe, je nach der Konzentration der Lösung, zuzuschreiben sein.

Sogar wenn wir die Existenz dieser Additionsverbindungen in der Lösung von Jod in Jodkalium als bewiesen betrachten, entsteht sofort die Frage, welche die Additionsverbindungen im Falle der braunen Lösungen in anderen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Azeton, Nitrobenzen usw. wären. Da sich das Jod, unseren Beobachtungen gemäß, in diesen Lösungen, in den Versuchen der Kathaphorese zur positiven Elektrode bewegt und infolgedessen negative elektrische Ladung trägt, können wir uns fragen, welches das in diesen Lösungen freigesetzte Ion ist und woher die negative elektrische Ladung stammt?

Natürlich kann man die Hypothese der Existenz des Ions  $J_3'$  in Lösungen von Jod in Alkohol, Äther oder Nitrobenzen nicht

<sup>1)</sup> LOTTERMOSER, Abegg's Handb. Anorg. Chem. IV<sub>2</sub>, 590.



unterstützen, wie im Falle der Lösung von Jod in metallischen Jodiden.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> haben wir eine Methode aufgezeigt, durch welche man wäßrige Jodlösungen herstellen kann und haben, indem wir die so erhaltenen Lösungen studierten, festgestellt, daß sie teilweise kolloid sind, d. h. daß ein relativ kleiner Teil des gelösten Jodes sich in der Form von im Ultramikroskop sichtbaren Mizellen befindet. Für das restliche Jod haben wir angenommen, daß es sich in Form von Amikronen in Lösung befinden würde.

Gestützt auf die Existenz solcher Lösungen, in welchen ein Teil des Jodes einen deutlichen kolloiden Charakter hat, sind wir zu folgender, vereinfachenden Hypothese gekommen, die auf alle Jodlösungen anwendbar ist:

Die braunen Jodlösungen sind kolloider Natur, während die violetten wahre Lösungen sind, in denen sich das Jod in der Form von Molekülen befindet; die Lösungen mit dazwischenliegenden Farben, wie braun-rötlich oder rot-violett, sind, was den Dispersionszustand des in ihnen enthaltenen Jodes anbetrifft, ebenfalls zwischen die ersten zu stellen.

Diese Hypothese ist, wie aus dem Obenstehenden hervorgeht, nicht neu, wurde aber bis heute weder in dieser präzisen Form ausgedrückt, noch auf experimentelle Angaben gestützt.

## Experimenteller Teil

### Erster Teil

#### Lösungen von Jod in Jodkalium

Um unsere Hypothese zu überprüfen, haben wir Lösungen von Jod in Jodkalium einer Reihe von ausführlichen Untersuchungen unterzogen, also gerade diejenigen Jodlösungen, welche zur Aufstellung der Theorie der Additionsverbindungen und der Existenz des Ions  $J_3'$ , das den Lösungen seine Farbe geben soll, gedient haben.

Wenn wir es mit einer chemischen Additionsverbindung zwischen molekularem Jod und KJ-Molekülen, einer Verbindung von der Form  $KJ_3$ ,  $KJ_4$  oder  $KJ_5$  zu tun hätten, so würde daraus folgen, daß wir aus einer solchen Lösung das Jodkalium vom Jod, mit dem es verbunden ist, durch physikalische Mittel nicht trennen könnten. Um diese Folgerung zu prüfen, haben wir Lösungen von Jod in

<sup>1)</sup> E. CHIRNOAGĂ u. E. CHIRNOAGĂ, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 167.

Jodkalium der Dialyse unterworfen. Weiter unten geben wir die in zwei typischen Fällen erhaltenen Resultate wieder, in welchen wir die Konzentration des Jodes in der Lösung in weiten Grenzen variierten.

I. Wir haben in einem sehr feinporigen, geschlossenen Kolloidiumbeutel eine Jodlösung von folgender Zusammensetzung der Dialyse unterworfen:

Molekulares Jod . . . . .	1,38 g/°/cm <sup>3</sup> Lösung	$\frac{[J_2]}{[J']} = 0,90.$
Ionisiertes Jod . . . . .	1,54 „ „	

Nach zwei Tagen Dialyse haben wir die Lösung aus dem Kolloidiumbeutel wieder untersucht und gefunden:

Molekulares Jod . . . . .	1,106 g/°/cm <sup>3</sup> Lösung	$\frac{[J_2]}{[J']} = 0,98.$
Ionisiertes Jod . . . . .	1,128 „ „	

II. Eine andere Lösung von Jod in Jodkalium von folgender Zusammensetzung wurde der Dialyse unterworfen:

Molekulares Jod . . . . .	12 g/°/cm <sup>3</sup> Lösung	$\frac{[J_2]}{[J']} = 0,976.$
Ionisiertes Jod . . . . .	12,30 g/°/cm <sup>3</sup> Lösung	

In Zwischenräumen von einigen Stunden haben wir das Wasser im äußeren Gefäß analysiert und es durch destilliertes Wasser ersetzt. Dabei haben wir gefunden:

a) Molekulares Jod . . . . .	0,201 g/°/cm <sup>3</sup> Lösung	$\frac{[J_2]}{[J']} = 0,624.$
Ionisiertes Jod . . . . .	0,322 „ „	
b) Molekulares Jod . . . . .	0,179 g/°/cm <sup>3</sup> Lösung	$\frac{[J_2]}{[J']} = 0,71.$
Ionisiertes Jod . . . . .	0,246 „ „	
c) Molekulares Jod . . . . .	0,192 g/°/cm <sup>3</sup> Lösung	$\frac{[J_2]}{[J']} = 0,77.$
Ionisiertes Jod . . . . .	0,249 „ „	
d) Molekulares Jod . . . . .	0,450 g/°/cm <sup>3</sup> Lösung	$\frac{[J_2]}{[J']} = 0,82.$
Ionisiertes Jod . . . . .	0,548 „ „	
e) Molekulares Jod . . . . .	0,151 g/°/cm <sup>3</sup> Lösung	$\frac{[J_2]}{[J']} = 0,88.$
Ionisiertes Jod . . . . .	0,171 „ „	

Nach 48 Stunden Dialyse, während welcher Zeit wir das Wasser im äußeren Gefäße oftmals gewechselt haben, fanden wir für die im Beutel gebliebene Lösung:

Molekulares Jod . . . . .	1,634 g/°/cm <sup>3</sup> Lösung	$\frac{[J_2]}{[J']} = 1,01.$
Ionisiertes Jod . . . . .	1,617 „ „	

Gleichzeitig beobachtet man im Kolloidiumbeutel die Anwesenheit einer bedeutenden Menge von kristallisiertem Jod.

Aus diesen zwei Reihen von Analysen ergibt sich, daß wir die teilweise Trennung des molekularen Jodes vom ionisierten durchführen konnten, indem wir das Verhältnis  $\frac{[J_2]}{[J']}$  in der ersten Serie von 0,90—0,98 und in der zweiten Serie von 0,976—1,01 wachsen



ließen und daß wir durch die Trennung des ionisierten Jodes den Niederschlag eines Teiles des in Lösung befindlichen Jodes in Form von Kristallen bewirkt haben.

Diese Tatsache beweist, daß wir es nicht mit einer chemisch definierten Additionsverbindung zu tun hatten.

Wenn aber unsere Hypothese den Tatsachen entspricht, dann erklären sich die bei der Dialyse beobachteten Erscheinungen mit Leichtigkeit. Da eine derartige Lösung keine im Ultramikroskop sichtbaren Mizellen aufweist, schließen wir, daß sich das freie Jod, obgleich kolloid, in Form von Amikronen befindet. Diese Amikronen adsorbieren die Ionen  $J'$  an ihrer Oberfläche, Ionen, welche dem Jode die negative Ladung geben und ihm die Stabilität in der Lösung sichern. Wenn wir durch irgendeinen Vorgang, wie die Dialyse, die Konzentration der Ionen  $J'$  in der Lösung verringern, dann ändern sich auch die Bedingungen, welche das Adsorptionsgleichgewicht bestimmen, und das Jod fällt aus, wie es mit jedem Kolloid geschieht, wenn die Dialyse über eine gewisse Grenze getrieben wurde.

Zwischen der Konzentration der adsorbierten Ionen  $J'$  und der des in Lösung befindlichen Jodides muß Gleichgewicht bestehen und, wenn dies gemäß unserer Hypothese wahr ist, dann müssen wir zwischen der Konzentration der Ionen  $J'$  in der Adsorptionsschicht und ihrer Konzentration in der Lösung ein Verhältnis von gegenseitiger Abhängigkeit haben, welches durch eine Adsorptionsisotherme darstellbar sein muß.

Deswegen haben wir uns vorgenommen, diese Isotherme zu bestimmen.

Im Falle der Lösungen von Jod in Jodkalium kann man die gewöhnlichen Methoden nicht anwenden, weil man die Konzentration des Ions  $J'$  in der Adsorptionsschicht nicht unabhängig von seiner Konzentration in der Lösung dosieren kann.

Wir haben uns aber einer anderen Tatsache bedient. Man weiß, daß die Konduktibilität einer Lösung von Jod in Jodkalium kleiner ist, als die einer einfachen Jodkaliumlösung von gleicher Konzentration in  $J'$ . Diese Differenz wird der Beweglichkeit des Ions  $J_3'$  zugeschrieben, welche kleiner sein soll, als die des Ions  $J'$ . Wenn diese Auslegung richtig wäre, so würde daraus folgen, daß die spezifische Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von Jod in Jodkalium einen zweimal so kleinen Wert wie die einer KJ-Lösung von gleicher Konzentration in  $J'$  haben muß, da, wie man weiterhin sehen wird, aus unseren Bestimmungen hervorgeht, daß die Beweglichkeit des

freien Jodes in einer Jodkaliumlösung halb so groß ist, wie die des Ions  $J_4'$ . [Die absolute Beweglichkeit des Ions  $J'$  ist bei  $18^\circ\text{C}$   $6,89 \cdot 10^{-4}$  <sup>1)</sup>, während die Bewegungsgeschwindigkeit des freien Jodes in wäßrigen KJ-Lösungen zwischen  $3,5\text{—}4 \cdot 10^{-4}$  cm/Volt  $\times$  sec. ist]. In der Tat ist die Differenz der spezifischen Leitfähigkeiten der zwei Lösungen viel kleiner.

Wir setzen voraus, daß ein Teil der Ionen  $J'$  in der Lösung von Jod in Jodkalium von den Amikronen des Jodes adsorbiert und unbeweglich gemacht wird, so daß die gemessene Leitfähigkeit einer derartigen Lösung den frei in Lösung gebliebenen Ionen entspricht.

Auf Grund dieser Voraussetzung kann man eine Methode erfinden, welche die Bestimmung der Konzentration der Ionen  $J'$  in der adsorbierten Schicht und folglich die Adsorptionsisotherme möglich machen soll.

Die von uns angewendete Methode besteht in Folgendem.

Stellen wir eine Lösung von KJ von bekannter Konzentration her und bezeichnen wir mit  $C_1$  die Konzentration des ionisierten Jodes in dieser Lösung. In einen Teil dieser Lösung geben wir pulverisiertes Jod im Überschuß und lassen ungefähr drei Wochen verstreichen, in welcher Zeit wir Sorge tragen, von Zeit zu Zeit zu schütteln. Diese Zeit ist unserem Versuche nach notwendig, damit sich das Gleichgewicht zwischen dem metallischen Jod und dem KJ bei der gewählten Temperatur bilden kann.

Daraufhin mißt man die spezifische Leitfähigkeit der auf diese Weise erhaltenen gesättigten Jodlösung.

Stellen wir eine KJ-Lösung dar, die genau dieselbe spezifische Leitfähigkeit haben soll wie die oben erwähnte Jodlösung. Diese Lösung wird dosiert, und man bestimmt ihre Konzentration in  $J'$ ; bezeichnen wir diese Konzentration mit  $C_2$ . Die Differenz  $C_1 - C_2$  stellt die von den Mizellen des freien Jodes adsorbierte Konzentration von  $J'$  dar. Wenn wir über eine Reihe von gesättigten Lösungen von Jod in Lösungen von steigender Konzentration in KJ verfügen, und wenn wir für jede von ihnen die Konzentration an freiem Jod und  $C_1 - C_2$  kennen, so werden wir die Isotherme der Adsorption des Ions  $J'$  durch das molekulare Jod in den gesättigten Lösungen von Jod in Jodkalium feststellen können.

<sup>1)</sup> KOHLRAUSCH, Z. Elektrochem. 14 (1908), 132.



Bei diesen Operationen müssen folgende Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden:

1. Die spezifische Leitfähigkeit der Jodlösung muß mit Präzision gemessen werden.

2. Es wird eine Jodkaliumlösung hergestellt, die so genau wie möglich dieselbe Leitfähigkeit haben soll, gleichzeitig soll diese Leitfähigkeit nur durch Kaliumjodid bewirkt sein; deshalb empfiehlt es sich, daß das verwendete Wasser Konduktibilitätswasser sein soll und daß die Lösung nicht an freier Luft gelassen wird, um nicht Kohlendioxyd zu lösen.

3. Das Dosieren des freien und des ionisierten Jodes in der Jodlösung, wie auch das Dosieren des ionischen Jodes in der KJ-Lösung von gleicher Leitfähigkeit wie die Jodlösung muß mit größter Genauigkeit erfolgen. Deshalb bewahrt man einen Teil der zur Bereitung der Jodlösungen verwendeten Jodkaliumlösungen auf und titriert zur Kontrolle das ionische Jod sowohl in diesen Lösungen, wie auch in den entsprechenden Jodlösungen.

4. Die Jodlösungen müssen bei der gewählten Temperatur vollständig gesättigt sein.

Die Nichtbeachtung dieser Bedingungen führt zu nicht übereinstimmenden Resultaten.

Die Tabelle 1 gibt die mit einer Reihe von Jodlösungen erhaltenen Ziffernresultate wieder, die, wie oben erwähnt, zubereitet wurden.

Alle Konzentrationen sind ausgedrückt in Gramm auf 100 cm<sup>3</sup> Lösung.

Die spezifische Leitfähigkeit  $k$  der Lösungen wurde bei 20°C gemessen.

Tabelle 1

Nr.	Jodlösung		KJ-Lösung gleicher Leitfähigkeit	$C_1 - C_2$	J' adsorbiert pro Gramm freien Jodes
	[J <sub>2</sub> ]	[J'] = $C_1$	[J'] = $C_2$		
1	0,3986	0,3845	0,3563	0,0282	0,070
2	0,7810	0,7557	0,6921	0,0630	0,080
3	2,3368	2,3114	2,0701	0,2413	0,103
4	4,0186	3,9116	3,4600	0,4516	0,112
5	5,8166	5,4483	4,7498	0,6985	0,120
6	7,6517	6,8580	5,9055	0,9525	0,127
7	9,7790	8,4137	7,1437	1,2700	0,131
8	14,6680	11,8110	9,8420	1,9690	0,134

Die Fig. 1 gibt in graphischer Weise die Adsorption des ionischen Jodes durch das molekulare Jod in gesättigten Lösungen von Jod in KJ wieder. Die Kurve hat die typische logarithmische Form.

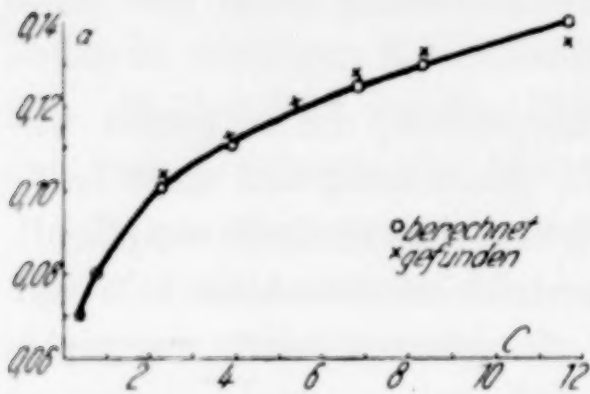


Fig. 1

Man kann die Adsorptionskonzentrationen des ionischen Jodes mit Hilfe der Formel von FREUNDLICH berechnen.

$$a = \alpha c^{1/n},$$

in welcher wir  $\alpha = 0,0847$  und  $1/n = 0,2$  setzen. ( $a$  ist  $[J']$  in der Adsorptionsschicht und  $c$   $[J']$  in der Jodlösung =  $C_1$  dargestellt.)

Tabelle 2 gibt die berechneten Werte im Vergleich zu den experimentell gefundenen wieder.

Tabelle 2  
 $\alpha = 0,0847; \quad 1/n = 0,2$

Nr.	$C_1$	$a$		Nr.	$C_1$	$a$	
		gefunden	berechnet			gefunden	berechnet
1	0,3845	0,070	0,070	5	5,4483	0,120	0,120
2	0,7557	0,080	0,080	6	6,8580	0,127	0,124
3	2,3114	0,103	0,100	7	8,9137	0,131	0,129
4	3,9116	0,112	0,111	8	11,8110	0,134	0,139

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die berechneten Werte in zufriedenstellender Weise mit den experimentell gefundenen übereinstimmen.

Wenn man auf der Abszissenachse den Logarithmus der Konzentration des ionisierten Jodes in der Lösung, auf der Ordinatenachse hingegen den Logarithmus der Adsorptionskonzentration aufträgt, so erhält man eine Gerade, wie Fig. 2 es zeigt.

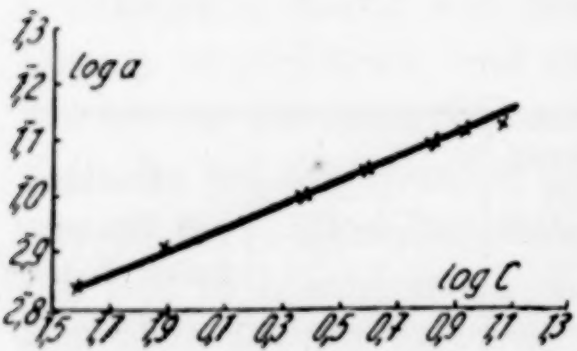


Fig. 2

Die obenstehenden Angaben bestätigen folglich in deutlicher Weise unsere Hypothese, daß wir es in den Lösungen von Jod in KJ mit einer Adsorptionserscheinung zu tun haben.

Man kann aber die Adsorption des ionisierten Jodes durch das molekulare Jod auch unter verschiedenen Bedingungen studieren. Anstatt daß wir gesättigte Lösungen von Jod in KJ untersuchen, in denen sich gleichzeitig



sowohl die Konzentration des molekularen als auch die des ionisierten Jodes ändert, können wir, indem wir uns derselben Methode bedienen, die Adsorption in Jodlösungen bestimmen, in welchen wir die Konzentration des molekularen Jodes konstant halten und nur die Konzentration des ionisierten Jodes ändern lassen.

Wir haben eine Jodlösung in KJ von folgender Zusammensetzung genommen:

Molekulares Jod . . . . .	1,2446 g/°/cm <sup>3</sup> Lösung
Ionisiertes Jod . . . . .	1,1192 " "

Darauf haben wir 5 cm<sup>3</sup> dieser Lösung mit je 5 cm<sup>3</sup> von KJ-Lösungen verschiedener Konzentrationen vermischt. Man mißt die spezifische Leitfähigkeit des so erhaltenen Gemisches, in welchem wir die Konzentration des molekularen, sowie die des ionisierten Jodes, welche wir mit C<sub>1</sub> bezeichnen, kennen; bereiten wir eine KJ-Lösung von gleicher Leitfähigkeit und dosieren wir in ihr das ionisierte Jod, dessen Konzentration wir mit C<sub>2</sub> bezeichnen. Berechnen wir, wie früher, die Konzentration des ionisierten Jodes in der adsorbierten Schicht, pro Gramm freien Jodes. Die Tabelle 3 gibt die erhaltenen Resultate.

Tabelle 3

Nr.	Jodlösung		KJ-Lösung von gleicher Leitfähigkeit	C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	J' adsorbiert pro Gramm freien Jodes
	[J <sub>2</sub> ]	[J'] = C <sub>1</sub>	[J'] = C <sub>2</sub>		
1	0,6223	1,5025	1,4670	0,0355	0,0570
2	0,6223	2,4646	2,4174	0,0472	0,0760
3	0,6223	4,3219	4,2545	0,0674	0,1080

Die Fig. 3 gibt in graphischer Weise diese Resultate wieder. Mit Hilfe der Formel von FREUNDLICH, in welcher wir α = 0,0448 und 1/n = 0,59 setzen, können wir die Adsorptionskonzentrationen berechnen.

Tabelle 4 gibt die berechneten Werte im Vergleich zu den experimentell gefundenen wieder.

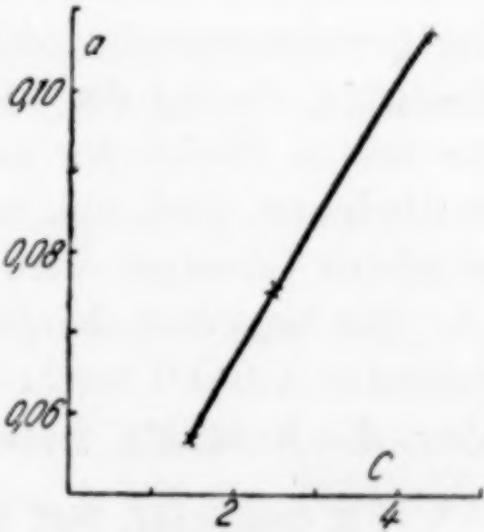


Fig. 3

Tabelle 4  
 $\alpha = 0,0448$ ;  $1/n = 0,59$

Nr.	$C_1$	$\alpha$	
		gefunden	berechnet
1	1,5025	0,057	0,057
2	2,4646	0,076	0,076
3	4,3219	0,108	0,106

Die Fig. 4 zeigt die entsprechende Kurve im logarithmischen Netz; insoweit sie nahezu geradlinig ist, beweist sie das Gelten der Adsorptionsisotherme im Falle unserer Lösungen.

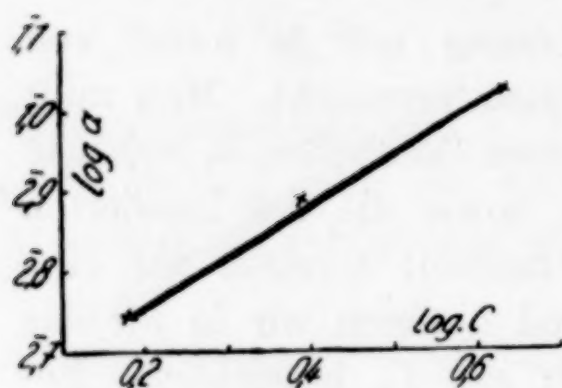


Fig. 4

### Kataphoresenversuche

Wenn wir in einer Lösung von Jod in Jodkalium, so wie man es heute annimmt, ein Ion  $J_3'$  hätten, dann müßte dieses Ion durch eine Beweglichkeit im elektrischen Felde

charakterisiert sein, die einen konstanten Wert hat, wie für alle anderen Ionen.

Die von uns zur Bestimmung der Bewegungsgeschwindigkeit des Jodes in braunen Lösungen in einem elektrischen Felde ausgeführten Versuche beweisen aber in unzweifelhafter Weise, daß dies nicht der Fall ist. Bei der Ausführung dieser Versuche mit Jodlösungen sind uns zahlreiche Schwierigkeiten begegnet, die der Tatsache zuzuschreiben sind, daß das Jod, zum Unterschiede von den gewöhnlichen Kolloiden, eine vom chemischen Standpunkte aus sehr aktive Substanz ist, welche die Trennungsfläche zwischen dem Jode und der überstehenden Flüssigkeit zerstört und eine genaue Messung der Fortbewegungsgeschwindigkeit des Jodes unmöglich macht, wenn die Produkte, die bei der Elektrolyse um die Elektroden entstehen, in die beiden Zweige der kataphoretischen Röhre hinabsteigen. Diese Erscheinung wird um so stärker sein, je konzentrierter die verwendeten Lösungen werden.

Wir begannen damit, den von einem von uns in einer vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> beschriebenen Kataphoresenapparat zu verwenden, aber die Resultate waren nicht zufriedenstellend. Deshalb haben

<sup>1)</sup> E. CHIRNOAGĂ, Bull. Math. Phys. de l'École Polytechn. de Bucarest. III, 20 (1931/1932).



wir diesen Apparat mehrmals geändert, bis wir zu der in Fig. 5 gezeigten Form gelangten.

Mit Hilfe dieses Apparates, der den Produkten der Elektrolyse nicht gestattet, in die zwei Zweige der U-Röhre hinabzusteigen und welcher deshalb für alle Versuche dieser Art sehr geeignet erscheint, haben wir übereinstimmende und zufriedenstellende Resultate erhalten.

Wir haben mehrere Serien von Versuchen mit verschiedenen Lösungen von Jod in KJ gemacht. Wir werden hier nur die in einer dieser Serien erhaltenen Resultate wiedergeben. In allen weiter unten beschriebenen Versuchen haben wir uns derselben, relativ schwach konzentrierten Jodlösung bedient, damit nicht eventuell eine höhere Konzentration Störungen anderer Natur herbeiführe. Diese Lösung enthält:

Molekulares Jod . . . . . 0,5969 g/°/cm<sup>3</sup> Lösung  
 Ionisiertes Jod . . . . . 0,5588 „ „

Dieser Lösung haben wir 1% Zucker beigefügt, um die Bildung einer deutlichen Trennungsfläche zwischen der Jodlösung und der überstehenden Flüssigkeit zu erleichtern.

Die Lösung hat eine spezifische Leitfähigkeit von  $k = 5,20 \cdot 10^{-3}$  bei 20°C. Wir haben dafür Sorge getragen, daß die überstehende Flüssigkeit in allen Fällen dieselbe spezifische Leitfähigkeit besitze.

Alle Messungen wurden im Thermostat bei 25°C ausgeführt.

Zuerst haben wir den Einfluß des Ions J' auf die kataphoretische Geschwindigkeit untersucht.

1. Jodlösung wie oben +

überstehende Flüssigkeit: KJ-Lösung von der gleichen spezifischen Leitfähigkeit;

$$v = 3,50 \cdot 10^{-4} \text{ cm/Volt} \times \text{sec.}$$

2. Jodlösung, zweimal verdünnt mit KJ-Lösung von gleicher spezifischer Leitfähigkeit +

überstehende Flüssigkeit: KJ-Lösung von gleicher  $k$ ;

$$v = 3,61 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

3. Jodlösung, zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung, die 1,6112 g J' °/cm<sup>3</sup> Lösung enthält +

überstehende Flüssigkeit: Die gleiche KJ-Lösung zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung von gleicher  $k$  wie die Jodlösung;

$$v = 3,74 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

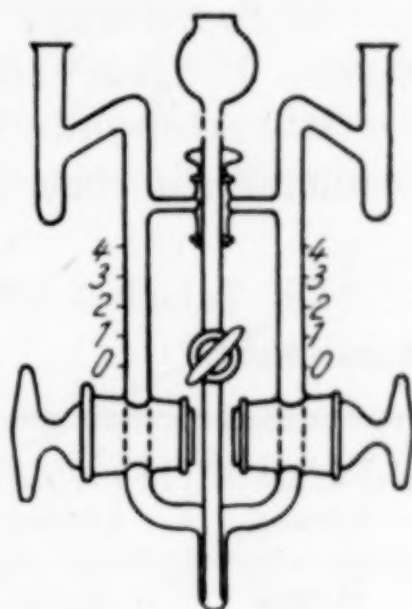


Fig. 5

4. Jodlösung, zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung, die 3,2225 g J'  $\text{g}/\text{cm}^3$  Lösung enthält +

überstehende Flüssigkeit: die gleiche KJ-Lösung zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung von gleicher  $k$  wie die Jodlösung;

$$v = 3,88 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

5. Jodlösung, zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung, die 4,834 g J'  $\text{g}/\text{cm}^3$  Lösung enthält +

überstehende Flüssigkeit: die gleiche KJ-Lösung, zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung von gleicher  $k$  wie die Jodlösung;

$$v = 3,92 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

6. Jodlösung, zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung, die 6,445 g J'  $\text{g}/\text{cm}^3$  Lösung enthält +

überstehende Flüssigkeit: die gleiche KJ-Lösung, zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung von gleicher  $k$  wie die Jodlösung;

$$v = 4,00 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

Die Tabelle 5 faßt die in diesen Versuchen erhaltenen Resultate zusammen.

Tabelle 5

$[J_2]$ $\text{g}/\text{cm}^3$ Lösung	$[J']$ $\text{g}/\text{cm}^3$ Lösung	$[J']$ pro Gramm molekularen Jodes in g	$v \cdot 10^{-4}$ cm/Volt $\times$ sec.	Kataphoretisches Potential $\zeta$ Millivolt
0,5969	0,559	0,936	3,50	— 65,20
0,2984	0,545	1,83	3,61	— 67,25
0,2984	1,085	3,70	3,74	— 69,66
0,2984	1,891	6,30	3,88	— 72,27
0,2984	2,696	9,00	3,92	— 73,03
0,2984	3,502	11,70	4,00	— 74,52

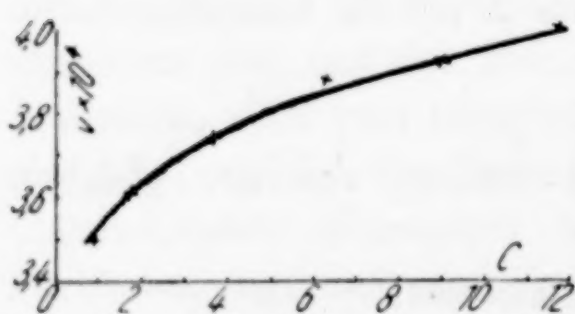


Fig. 6

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die kataphoretische Geschwindigkeit gleichzeitig mit der Konzentration des ionischen Jodes in der Lösung wächst. Die Fig. 6 stellt diese Veränderung graphisch dar. ( $c$  stellt die Konzentration des ionisierten Jodes pro Gramm molekularen Jodes dar.)

Diese Veränderung war nach unserer Hypothese zu erwarten. Indem wir die Konzentration des ionischen Jodes in der Lösung erhöhen, wächst auch seine Konzentration in der adsorbierten Schicht und folglich auch die elektrische Ladung der Jodmizellen, welche die kataphoretische Geschwindigkeit bedingen.

In diesem Falle muß die Kurve der Veränderung der kataphoretischen Geschwindigkeit die Form einer Adsorptionskurve



haben, so wie sich in der Tat die Kurve in Fig. 6 darstellt.

Wenn wir in einem Diagramm auf der Abszissenachse den Logarithmus der Konzentration der Ionen  $J'$  pro Gramm molekularen Jodes, auf der Ordinatenachse hingegen den Logarithmus der kataphoretischen Geschwindigkeit auftragen, müßten wir eine Gerade erhalten, was auch wirklich zutrifft, wie man es in Fig. 7 sieht.

Die kataphoretische Geschwindigkeit des Jodes in KJ-Lösungen muß ferner nach unserer Hypothese, durch die Gegenwart von Kationen beeinflußt werden. Um diese Folgerung zu überprüfen, haben wir die in den oben genannten Versuchen verwendete Jodlösung der Kataphorese in Gegenwart der Ionen  $Ba^{++}$ ,  $Al^{+++}$  und  $Th^{++++}$  unterworfen. In allen nachstehenden Versuchen ist die die Jodlösung überstehende Flüssigkeit aus einer Lösung des in Betracht gezogenen Kations gebildet, welche zweimal mit einer KJ-Lösung von gleicher Leitfähigkeit wie die Jodlösung verdünnt ist, und dies aus zwei Gründen:

a) Damit die überstehende Flüssigkeit das gleiche  $k$  (spezifische Leitfähigkeit) erhalten muß wie die Jodlösung;

b) damit die überstehende Flüssigkeit dieselben Ionen besitzen soll wie die Jodlösung.

1. Jodlösung zweimal verdünnt mit einer Lösung von  $BaCl_2$  0,2 n. +

überstehende Flüssigkeit: die gleiche  $BaCl_2$ -Lösung zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung von gleicher Leitfähigkeit wie die Jodlösung;

$$v = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ cm/Volt} \times \text{sec.}$$

2. Jodlösung, zweimal verdünnt mit einer Lösung von  $BaCl_2$  1 n. +

überstehende Flüssigkeit: die gleiche  $BaCl_2$ -Lösung, zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung von gleicher  $k$  wie die Jodlösung;

$$v = 2,30 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

3. Jodlösung, zweimal verdünnt mit einer Lösung von  $AlCl_3$ , 0,2 n. +

überstehende Flüssigkeit: die gleiche  $AlCl_3$ -Lösung, zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung von gleicher  $k$  wie die Jodlösung;

$$v = 3,08 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

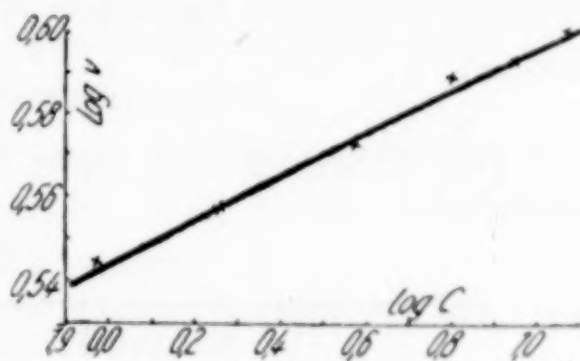


Fig. 7

4. Jodlösung, zweimal verdünnt mit einer 1 n-Lösung von  $\text{AlCl}_3$  +

überstehende Flüssigkeit: die gleiche  $\text{AlCl}_3$ -Lösung, zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung von gleicher  $k$  wie die Jodlösung;

$$v = 2,20 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

5. Jodlösung, zweimal verdünnt mit einer Lösung von  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , 0,2 n. +

überstehende Flüssigkeit: die gleiche  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung von gleicher  $k$  wie die Jodlösung;

$$v = 3,10 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

6. Jodlösung, zweimal verdünnt mit einer Lösung von  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , 1 n. +

überstehende Flüssigkeit: die gleiche  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung, zweimal verdünnt mit einer KJ-Lösung von gleicher  $k$  wie die Jodlösung;

$$v = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

Die Tabelle 6 faßt diese Resultate zusammen.

Tabelle 6

Kation	Normalität des Kations in d. Lösung	$v \cdot 10^4 \text{ cm/Volt} \times \text{sec.}$	$\zeta$ Millivolt
Ba <sup>++</sup>	0,1	3,00	— 55,89
Ba <sup>++</sup>	0,5	2,30	— 42,85
Al <sup>+++</sup>	0,1	3,08	— 57,33
Al <sup>+++</sup>	0,5	2,20	— 40,98
Th <sup>++++</sup>	0,1	3,10	— 57,75
Th <sup>++++</sup>	0,5	2,00	— 37,26

Diese Tabelle stellt den äußerst selten eintretenden Fall dar, daß verschiedene Kationen von verschiedener Valenz ein beinahe gleiches Fallen des kataphoretischen Potentials für äquivalente Konzentrationen der Lösungen hervorrufen. Die Erklärung könnte die sein, daß wir es mit einem aus Amikronen gleichartiger Struktur und Dimensionen bestehenden Kolloid zu tun haben.

Wenn trotzdem kein Kation imstande ist, die Koagulierung des Jodkolloides hervorzurufen, in Übereinstimmung mit den aus den Kataphoreseversuchen erhaltenen Daten, so erklärt sich diese Tatsache dadurch, daß kein Kation das kataphoretische Potential des Jodes bis zu seinem kritischen Wert herunterdrückt.

Die Schlußfolgerung, die aus dem in den Kataphoreseversuchen mit Lösungen von Jod in KJ erhaltenen Resultate hervorgeht, ist,



daß von einem bestimmten Ion nicht die Rede sein kann; alle diese Resultate zeigen hingegen die Gegenwart des Jodes in kolloidem Zustande an.

Die Gegenwart von Gelatine erhöht die Löslichkeit des Jodes in KJ-Lösungen. Wenn wir eine KJ-Lösung herstellen, welche 1% J' enthält, so fügen wir ihr 0,1% Gelatine bei, gießen sie bei Erwärmen über pulverisiertes Jod und erhalten eine Jodlösung, in welcher das Verhältnis molekulares Jod/ionisiertes Jod = 1,28, während der Wert desselben Verhältnisses in einer Lösung von gleicher Konzentration an ionisiertem Jod annähernd gleich 1 ist.

Nach dem Erkalten wird die Lösung undurchsichtig und zeigt im Ultramikroskop zahlreiche Mizellen, viel mehr als die reine Gelatinelösung. Sie können nach ihrer Größe in zwei Kategorien eingeteilt werden, in große und kleine. Nach 24 Stunden setzt sich die Lösung teilweise. Im Ultramikroskop zeigt sie auch jetzt noch viele Mizellen, aber die großen sind verschwunden.

Diese Lösung ist gegen die Einwirkung der Kationen sehr empfindlich, welche sie sofort niederschlagen, aber nicht vollständig. Nur ultramikronisches Jod schlägt sich nieder.

Indem wir wie oben, aber kalt, vorgehen, erhalten wir eine Lösung von analogen Eigenschaften, aber mit weniger freiem Jod.

### Lösungen von Jod in Alkohol

Wenn die Theorie, nach welcher wir es in den Jodlösungen brauner Farbe mit Additionsverbindungen des Jodes zu tun haben, die bei Lösungen von KJ oder anderen Metalljodiden prinzipiell angenommen werden konnte, weil sich das ionisierte Jod in diesen Lösungen in genügender Konzentration befindet, um die Bildung der Verbindungen  $KJ_3$ ,  $KJ_4$  und  $KJ_5$  möglich zu machen, so kann diese Theorie für die Lösungen von Jod in organischen Lösungsmitteln nicht gültig sein; es kann auch nicht von Additionsverbindungen mit den Molekülen des Lösungsmittels die Rede sein, da diese Lösungsmittel schlechte elektrische Leiter sind und sich wie Nicht-elektrolyte verhalten, während ihre Jodlösungen eine größere Leitfähigkeit besitzen als das Lösungsmittel selbst und sich in einem elektrischen Felde gegen die Anode fortbewegen, also negative Ladung tragen. Die molekularen Verbindungen zwischen dem Jod und den Molekülen des elektrischen, nicht aktiven Lösungsmittels müßten elektrisch neutral sein.

Unsere Untersuchungen erstrecken sich nur auf die alkoholischen Lösungen von Jod, die Schlußfolgerungen aber, zu denen wir gelangt sind, können auch auf die anderen organischen Lösungsmittel, die mit Jod braune Lösungen geben, ausgedehnt werden.

Wenn wir aber, gemäß unserer Hypothese, annehmen, daß sich das Jod auch in diesen Lösungen in kolloidem Zustande befindet, so finden die beobachteten Erscheinungen ihre logische Erklärung.

In allen bisher gemachten Arbeiten, in denen man von Jodlösungen in Alkohol spricht, scheint es, daß niemand die Analyse dieser Lösungen durchgeführt hat. Wir haben zahlreiche alkoholische Jodlösungen analysiert, sowohl in bezug auf das freie Jod, als auch in bezug auf das totale Jod — in der Voraussetzung, daß das molekulare Jod eine Veränderung auf Grund einer möglichen chemischen Reaktion zwischen ihm und dem Lösungsmittel erleiden könnte — indem wir uns zu diesem Zwecke einer von einem von uns<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Methode bedienten.

Es wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Wenn man eine alkoholische Jodlösung sofort nach ihrer Herstellung titriert, so findet man fast das ganze eingeführte Jod in der Form von freiem Jod und einen äußerst kleinen Bruchteil in der Form von ionisiertem Jod. Wenn man die Titrierung nach einigen Tagen wiederholt, so beobachtet man, daß ein Teil des molekularen Jodes in ionisiertes Jod umgewandelt wurde. Das Verhältnis des ionisierten Jodes wächst mit der Zeit.

So gibt eine, einige Stunden nach der Herstellung analysierte Lösung von Jod in Alkohol:

Freies Jod . . . . .	1,935 g/°/cm <sup>3</sup> Lösung
Ionisiertes Jod . . . . .	0,033 „ „
Das Verhältnis freies Jod/ionisiertes Jod = 58.	

Nach 12 Tagen hat das Verhältnis den Wert . . . . .	23
„ 39 „ „ „ „ „ „ . . . . .	16
„ 221 „ „ „ „ „ „ . . . . .	4,3
„ 291 „ „ „ „ „ „ . . . . .	4,1
„ 364 „ „ „ „ „ „ . . . . .	3,5
„ 395 „ „ „ „ „ „ . . . . .	2,18

Man beobachtet, daß das Verhältnis des ionisierten Jodes mit der Zeit bedeutend wächst und daß das Verhältnis freies Jod/ionisiertes Jod in 395 Tagen von 58 bis 2,18 fällt.

Das bedeutet, daß zwischen dem Jod und dem Alkohol eine chemische Reaktion stattfindet, deren Resultat die Bildung eines

<sup>1)</sup> E. CHIRNOAGĂ, Z. analyt. Chem. **94** (1933), 252.



Jodides, wahrscheinlich Äthyljodid, und folglich die des Ions  $J'$  in der Lösung ist.

Diese Reaktion wird von kolloidem Platin katalysiert und gelangt in diesem Falle in einigen Tagen zum Gleichgewicht.

Wir haben eine Lösung von Jod in 96<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Alkohol gemacht, welche sofort nach ihrer Herstellung analysiert, folgendes gibt:

Totales Jod . . . . .	1,0160 g/ <sup>0</sup> / <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> Lösung
Freies Jod . . . . .	0,9969 „ „
Ionisiertes Jod . . . . .	0,0191 „ „
Das Verhältnis: freies Jod/ionisiertes Jod = 52,2.	

Diese Lösung haben wir in zwei Teile geteilt, und in den einen haben wir ein wenig platinisiertes Asbest gegeben.

Nach 17 Tagen haben wir diese beiden Lösungen neuerdings analysiert und gefunden:

Lösung ohne platinierten Asbest:

Freies Jod . . . . .	0,9802 g/ <sup>0</sup> / <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> Lösung	$\frac{[J_2]}{[J']} = 27,4.$
Ionisiertes Jod . . . . .	0,0358 „ „	

Lösung mit platinisiertem Asbest:

Freies Jod . . . . .	0,6770 g/ <sup>0</sup> / <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> Lösung	$\frac{[J_2]}{[J']} = 2,02.$
Ionisiertes Jod . . . . .	0,3348 „ „	

Nach 67 Tagen enthält die Lösung ohne Asbest:

Freies Jod . . . . .	0,9683 g/ <sup>0</sup> / <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> Lösung	$\frac{[J_2]}{[J']} = 20,3,$
Ionisiertes Jod . . . . .	0,0477 „ „	

während die Lösung mit platinisiertem Asbest die gleiche Zusammensetzung wie früher hat. Folglich wäre der Wert des Gleichgewichtsverhältnisses der Konzentration des freien Jodes und des ionisierten Jodes 2,02.

Die wichtige Tatsache, die aus diesen Ziffern hervorgeht, ist, daß wir in einer Lösung von Jod in Alkohol auch  $J'$ -Ionen haben, die von einem organischen Jodide herkommen; ihre Konzentration ist zu Beginn sehr klein und wächst mit der Zeit, bis sich das Reaktionsgleichgewicht zwischen dem Jod und dem Alkohol bildet. Die Zeit, die notwendig ist, damit das System ins Gleichgewicht kommt, ist bei normaler Temperatur jedenfalls größer als 400 Tage.

Nach unserer Ansicht bilden sich sogar im Augenblicke, in dem das Jod mit dem Alkohol in Berührung kommt, genügend Ionen  $J'$ , um die Bildung der Jodmizellen zu gestatten, deren Stabilität sie durch die negative Ladung sichern, die sie ihnen verleihen. Man weiß, daß die minimale Konzentration von Ionen, die zur Bildung von Kolloiden notwendig ist, oft so klein ist, daß ihre Gegenwart durch die gewöhnlichen analytischen Methoden gar nicht wahrgenommen werden kann.

Wenn die Dinge so stehen, dann ist natürlich die elektrische Ladung des Jodes in einer frischen alkoholischen Lösung kleiner als die einer älteren Lösung, und folglich muß auch die kataphoretische Geschwindigkeit der ersten kleiner als die der letzten sein.

Um diese Folgerung zu überprüfen, haben wir folgende Versuche durchgeführt.

1. Wir nahmen eine frische Jodlösung in Alkohol, die relativ verdünnt war und nicht mehr als 1,0% freies Jod enthielt. Diese Lösung hat eine spezifische Leitfähigkeit von  $2,2 \cdot 10^{-5}$ , während der reine Alkohol eine Leitfähigkeit von nur  $1,4 \cdot 10^{-7}$  hat. Wir haben ihr 1% Zucker zugefügt und die kataphoretische Geschwindigkeit gemessen, indem wir als überstehende Flüssigkeit eine alkoholische Lösung von KJ von der gleichen spezifischen Leitfähigkeit verwendeten; wir fanden

$$v = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm bei } 25^{\circ}\text{C.}$$

Man sieht, daß die Geschwindigkeit beinahe Null ist, das Jod ist aber deutlich negativ.

2. Wir haben sodann eine alte Jodlösung in Alkohol genommen, die freies Jod 1,6510 g/0/cm<sup>3</sup> Lösung, und ionisiertes Jod 0,4060 g/0/cm<sup>3</sup> Lösung enthält.

Wir haben sie zweimal mit reinem Alkohol verdünnt, dem wir 1% Zucker zugefügt haben und haben die so erhaltene Lösung der Kataphorese unterworfen, indem wir als überstehende Flüssigkeit eine alkoholische KJ-Lösung von gleicher Leitfähigkeit, also von  $k = 5,65 \cdot 10^{-4}$  verwendet haben. In diesem Falle ist

$$v = 2,27 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

bei 25°C und das Potential natürlich ebenfalls negativ.

Die kataphoretische Geschwindigkeit ist also ungefähr 10mal größer für die alte Lösung als für die frische, wie es zu erwarten war.

Auch in den alkoholischen Jodlösungen muß die Gegenwart der Kationen als Folge das Fallen des kataphoretischen Potentials und folglich auch das Fallen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Jodmizellen im elektrischen Felde verursachen. Unglücklicherweise wird das Studium der Einwirkung der verschiedenen Kationen auf die kataphoretische Geschwindigkeit des Jodes in alkoholischen Lösungen durch die schwache Löslichkeit der verschiedenen anorganischen Salze in Alkohol sehr erschwert. Ferner muß noch beachtet werden, daß ihre Dissoziation in alkoholischen Lösungen einen bedeutenden Rückgang erleidet, so daß wir wahrscheinlich nur sehr wenig Kationen haben.



Deshalb haben wir nur die Einwirkung des Kations  $\text{Th}^{4+}$  untersucht. Wir sind dabei in folgender Weise vorgegangen: wir haben eine gesättigte Lösung von  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  in Alkohol hergestellt und sie filtriert. Die Lösung hat eine spezifische Leitfähigkeit von  $2,65 \cdot 10^{-4}$  bei  $20^\circ\text{C}$  und weist Mizellen im Ultramikroskop auf.

Ferner haben wir eine verdünnte Lösung von Jod in Alkohol mit 1% Zucker hergestellt. Wir haben gleiche Mengen von diesen zwei Lösungen vermischt und das Gemisch der Kataphorese unterworfen; die überstehende Flüssigkeit ist von einem Gemisch von gleichen Volumen Alkohol und der alkoholischen Lösung von Thoriumazotat, wie oben, gebildet.

Die kataphoretische Geschwindigkeit des Jodes ist unter diesen Bedingungen gleich Null. Nicht einmal nach einem Zeitraum von 1 Stunde und unter einer Potentialdifferenz von 210 Volt an den Elektroden beobachtet man in der kataphoretischen Röhre eine andere Fortbewegung des Jodes als die, welche der Diffusion zugeschrieben werden muß, die in beiden Zweigen des Apparates gleich ist.

### Zweiter Teil

Von dem Gedanken ausgehend, daß der kolloide Zustand des Jodes durch die Gegenwart von kleinen Mengen gewisser organischer Körper, als Schutzkolloide, begünstigt werden könnte, haben wir eine große Anzahl von Substanzen verschiedenster Art untersucht, ohne irgendein positives Resultat zu erlangen, bis wir zur Familie der Alkaloide kamen.

Unter diesen haben wir Versuche mit Chinin, Cinchonin, Codein, Cocain und Brucin angestellt, aber hauptsächlich mit den ersten zweien.

Die Alkaloide sind in Wasser wenig lösliche Substanzen; im allgemeinen lösen sich einige Zentigramm in 100 g Wasser. Ihre wäßrigen Lösungen geben schwach den TYNDALL'schen Kegel, zeigen im Ultramikroskop nur wenig Mizellen und koagulieren nicht mit Elektrolyten; diese hingegen lassen die wenigen Mizellen, die sichtbar waren, verschwinden.

Wenn wir einer Lösung eines Alkaloides in Wasser einige Tropfen einer nach unserer Methode<sup>1)</sup> bereiteten Jodlösung oder einer Lösung von Jod in KJ zufügen, erhält man eine Jodlösung von viel aus-

<sup>1)</sup> E. CHIRNOAGĂ u. E. CHIRNOAGĂ, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 167.

geprägterem kolloiden Charakter als in der ursprünglichen Lösung. Und zwar sieht man im Ultramikroskope sehr viele Ultramikronen in lebhafter BROWN'scher Bewegung. Andererseits ist die Lösung auf die Einwirkung der Elektrolyte äußerst empfindlich. Wenn wir nicht zuviel Jodlösung in KJ zugefügt haben, so koaguliert die erhaltene Jodlösung in alkaloidhaltigem Wasser und setzt kristallisiertes Jod in Berührung mit den Elektrolyten vollständig ab, während die darüberstehende Flüssigkeit klar bleibt.

Es besteht also eine Grenze in der Konzentration des Jodes, welche das alkaloidhaltige Wasser in Form von Ultramikronen aufrecht erhalten kann; wenn diese Grenze überschritten wird, so bleibt das überschüssige Jod in demselben Zustande wie in der ursprünglichen Lösung, das heißt, in Form von Amikronen und fällt nicht aus durch Beifügen von Elektrolyten.

Diese deutlich kolloide Jodlösung in alkaloidhaltigem Wasser ist nicht beständig und schlägt sich mit der Zeit teilweise nieder.

Die Erklärung der Bildung dieses Jodkolloides wäre die folgende: das Alkaloid befindet sich in der Lösung in kolloidem Zustande und seine Teilchen können als Kondensationszentren für die Amikronen des Jodes aus der Lösung in KJ dienen; durch die Kondensation der Jodamikronen um die Alkaloidteilchen entstehen Ultramikronen von Jod, die im Ultramikroskop sichtbar sind. Es unterliegt keinem Zweifel, daß diese Ultramikronen aus Jod bestehen, da sie alle diesem Element charakteristische Reaktionen geben. Sie färben die Stärkelösung blau und werden durch Thiosulfat reduziert. Nachdem die kolloide Lösung durch Thiosulfat entfärbt wurde, beobachtet man im Ultramikroskop, daß die Ultramikronen verschwunden sind.

Man kann die Behauptung, daß das Jod die Alkaloidlösung koagulieren würde, aus folgenden Gründen nicht unterstützen:

1. Die Lösung von Jod in alkaloidhaltigem Wasser wird von Kationen gefällt, der Niederschlag aber ist kristallines Jod; folglich bestehen die im Ultramikroskop sichtbaren Mizellen aus Jod.

2. Wenn diese Mizellen koaguliertes Alkaloid wären, so würde daraus folgen, daß die Ionen  $H^+$ ,  $Al^{+++}$  und  $Th^{++++}$  das Alkaloid aus seinen wäßrigen Lösungen ausfällen. Man beobachtet im Gegenteil, daß diese Ionen auch die Ultramikronen, die sich in diesen Lösungen befinden, verschwinden lassen.

3. Durch die Reduktion des Jodes mit Thiosulfat bleibt die Lösung von Alkaloid optisch leer.



Es ist zu bemerken, daß man solche Lösungen in alkaloidhaltigem Wasser nicht direkt mit metallischem Jod, sondern nur mit braunen, sogar alkoholischen Jodlösungen erhalten kann, sofern man nicht zuviel Jodlösung einführt.

Wenn wir eine auf diese Weise erhaltene kolloide Jodlösung mit Chloroform schütteln, so löst dieses das Jod und gibt eine Lösung, welche aber nicht die gewohnte violette Farbe hat, sondern gegen das Rotviolett neigt. Gleichzeitig zeigt diese Lösung von Jod in Chloroform den TYNDALL'schen Kegel und weist im Ultramikroskop zahlreiche Submikronen in Bewegung auf.

Wir können aber auch anders vorgehen: lösen wir in Chloroform ein wenig Chinin oder Cinchonin auf und führen wir dann Jodpulver ein; das Jod löst sich schwerer als in reinem Chloroform und gibt eine gelbbraune Lösung, welche zahlreiche Ultramikronen zeigt, um so mehr als ihre Konzentration an Alkaloid größer ist.

Mit Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstofftetrachlorid erhält man unter denselben Bedingungen ähnliche Effekte, wenn auch weniger ausgeprägt.

Diese gelbbraunen Lösungen in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Kohlenstofftetrachlorid sind wirkliche Jodlösungen und nicht solche einer möglichen Kombination zwischen dem Jod und dem gegenwärtigen Alkaloid: sie färben die Stärkelösung blau und entfärben sich mit Thiosulfat.

Wenn man diese gelbbraunen, auf diese Weise in Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid erhaltenen Lösungen längere Zeit in geschlossener Röhre hält, so lassen sie einen braunschwarzen Niederschlag auf den Wänden der Röhre, die Lösung hingegen bleibt entweder vollständig farblos oder schwach violett gefärbt, je nachdem sich das Jod in der Lösung vollständig oder nur teilweise unter der Form von Mizellen befand.

Die Lösungen in Chloroform sind viel beständiger.

Eine zweite von uns erfundene Methode zur Herstellung brauner Jodlösungen in Chloroform ist folgende. Man führt eine Jodlösung von violetter Farbe in Chloroform in eine Quarzröhre ein, welche man an der Öffnung verschließt und setzt sie dem von einer Quecksilberdampflampe ausgehenden ultravioletten Lichte aus. Nach ungefähr 8 Stunden beobachtet man, daß die Farbe der Lösung braun geworden ist. Entfernen wir die Röhre von der Lampe und öffnen wir sie. Man beobachtet, daß die Farbe der Lösung nach einigen

Minuten von Braun zu Violett übergeht, angefangen von der Oberfläche bis zum Grunde. Wenn wir die Lösung neuerdings in der geschlossenen Röhre der ultravioletten Strahlung aussetzen, so wird ihre Farbe wieder braun. Der Versuch kann mehrmals wiederholt werden, aber die Veränderung der Farbe erfolgt immer schwerer. Beim drittenmal ist eine Bestrahlung von 3—4 Tagen notwendig, damit die violette Lösung wieder braun werde.

Die Lösung behält ihre braune Farbe, wenn wir die Röhre geschlossen lassen. Der neuerliche Übergang der Farbe von Braun zu Violett scheint in Zusammenhang mit dem Sauerstoff der Luft zu stehen. Wenn wir die Röhre mit  $\text{CO}_2$  füllen, so können wir sie öffnen, ohne daß die durch Bestrahlung erhaltene braune Lösung violett wird. Unter diesen Bedingungen kann man die braune Lösung von Jod in Chloroform unbegrenzt lange aufbewahren.

Wenn wir die durch die Einwirkung der ultravioletten Strahlen braun gewordene Lösung von Jod in Chloroform schnell und bevor sich die Farbe verändert hat, im Ultramikroskop untersuchen, so beobachten wir die Anwesenheit von zahlreichen Mizellen. Die violett gewordene Lösung ist optisch leer. Die Anwesenheit der Mizellen scheint die Veränderung der Farbe von Violett zu Braun und umgekehrt zu begleiten und kann nur beobachtet werden, wenn man den Augenblick, in welchem diese Veränderung stattfindet, festhält.

Wenn man, anstatt die violette Lösung von Jod in Chloroform dem ultravioletten Lichte auszusetzen, reines Chloroform 8 Stunden lang bestrahlt und ihm dann Jod beifügt, so erhält man eine braune Lösung von Jod in Chloroform, welche beständig ist und im Ultramikroskop keine Mizellen aufweist. Eine solche Lösung hat folglich dieselben Merkmale wie eine Lösung von Jod in KJ oder Alkohol, was die Farbe und die Abwesenheit der im Ultramikroskop sichtbaren Mizellen anbelangt.

Der Mechanismus dieser Veränderung in der Farbe und der Struktur der Jodlösung in Chloroform unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlen ist nicht klar ersichtlich. Es ist selbstverständlich, daß das Chloroform unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlen eine Veränderung erleidet, welche von der Bildung von Teilchen begleitet ist, die dem Jode aus der Lösung als Kondensationszentren dienen. Diese Erscheinung ist der von NORDENSEN<sup>1)</sup> bei der Bildung eines Goldkolloides aus einem redu-

<sup>1)</sup> NORDENSEN, Dissertation, 122.



zierenden Gemisch von Chlorgoldsäure und Wasserstoffsuperoxyd, das vorher den ultravioletten Strahlen unterworfen war, beobachteten ähnlich, eine Erscheinung, die SVEDBERG<sup>1)</sup> wiedergibt.

Mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff erhält man einen ähnlichen Effekt, aber viel schwerer und weniger vollständig. Wir haben eine verdünnte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff in eine Quarzröhre eingeschlossen, welche wir während einiger Tage je 10 Stunden pro Tag dem ultravioletten Lichte ausgesetzt haben. Nach diesem Zwischenraum ist die Farbe der Lösung ins Rot übergegangen. Bei der Untersuchung im Ultramikroskop zeigt die rote Lösung zahlreiche Mizellen, welche sofort von den Wänden der Quarzzelle adsorbiert werden. Auch die Wände der Quarzröhre, in welcher die dem ultravioletten Lichte ausgesetzte Lösung eingeschlossen wurde, bedecken sich mit einer dünnen Schicht von brauner Farbe, was soviel bedeutet, daß die kolloiden Jodteilchen, welche in der Schwefelkohlenstofflösung unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen gebildet wurden, nach und nach von den Wänden der Quarzröhre adsorbiert werden.

Wenn diese Adsorption total ist, dann behält die Lösung ihre ursprüngliche violette Farbe; wenn die Adsorption aber unvollständig ist, dann enthält die Lösung Ultramikronen, und ihre Farbe ist rot.

Indem wir Kohlenstofftetrachlorid 10 Stunden lang dem ultravioletten Lichte ausgesetzt haben und ihm dann Jodpulver zugaben, erhielten wir eine rote Lösung, welche nach einer längeren Bestrahlung braun und dann gelb wurde. Bei der Untersuchung im Ultramikroskop zeigte die Lösung Mizellen, die von den Wänden der Quarzzelle adsorbiert wurden.

Bei der Wiederholung des Versuches mit Tetrachlorid aus einer anderen Flasche konnte man die früher erhaltenen Resultate nicht mehr wiederholen. Es ist wahrscheinlich, daß die erste Probe von Tetrachlorid Verunreinigungen enthielt.

Die dritte Methode, eine braune Jodlösung in Chloroform zu erhalten besteht darin, daß man während einiger Tage einen Gleichstrom von 300 Volt durch eine geschlossene Röhre, welche eine Jodlösung in Chloroform enthält, hindurchgehen läßt. Auch diese braune Lösung enthält zahlreiche, von einer lebhaften BROWN'schen Bewegung belebte Mizellen.

<sup>1)</sup> SVEDBERG, Colloid Chemistry 59.

Und schließlich, wenn man einen Hochfrequenzstrom (300 000) aus einem medizinischen Apparat mehrere Tage lang durch eine Jodlösung in Chloroform hindurchgehen läßt, so geht die Farbe der Lösung nach und nach von Violett zu Rot und dann zu Braun über. Gleichzeitig bilden sich in der Lösung im Ultramikroskop sichtbare Ultramikronen.

Aus allen diesen Methoden, braune Lösungen von Jod in Lösungsmitteln herzustellen, von denen man bisher wußte, daß sie mit Jod nur violette Lösungen geben könnten, ergibt sich die folgende überaus wichtige Tatsache: so oft wir durch irgendein Mittel den Übergang einer Jodlösung von der violetten Farbe zu Rot und Braun hervorrufen, ist dieser Übergang von der Erscheinung kolloider Teilchen in der Lösung begleitet.

Neben den aus dem Studium der Jodlösungen in KJ erhaltenen Resultaten bringt diese Beobachtungstatsache eine neue und bedeutende Unterstützung zugunsten unserer Hypothese in bezug auf die Beziehung zwischen der Farbe und der Natur der Jodlösungen.

Wir könnten noch als letztes Argument zugunsten unserer Hypothese die Farbe der Jodlösungen selbst hinzufügen. Es ist eine bemerkenswerte Farbe, und zwar durch die Tatsache, daß wir keine einzige wirkliche Lösung einer anorganischen Substanz kennen, die dieselbe Farbe hat. Hingegen besitzen zahlreiche Kolloide die gelbbraune Farbe. Wenn wir in eine Reihe von Versuchsröhrchen kolloide Lösungen von Substanzen einführen, die in ihrer chemischen Zusammensetzung so verschiedene sind wie Mangandioxyd, Kohle, Ferrihydrat, Silber und Jod, unter geeigneten Konzentrationen, so ist ihre Farbe identisch, und es ist uns unmöglich, sie voneinander zu unterscheiden. Es scheint, ohne daß dies eine allgemeine Regel sein soll, daß die gelbbraune Farbe nicht für gewisse Moleküle oder Ionen, sondern für gewisse Struktursysteme charakteristisch wäre.

#### Zusammenfassung

Wir haben eine Hypothese vorgeschlagen, welche eine ursächliche Beziehung zwischen der Struktur und der Farbe der Jodlösungen feststellt.

Zur Unterstützung dieser Hypothese, welche die heute allgemein angenommene Theorie der Bildung von Additionsverbindungen in den braunen Jodlösungen nicht anerkennt, haben wir folgende, auf numerische Versuchsergebnisse gestützte Argumente angeführt:



1. Wir haben gezeigt, daß das molekulare Jod in den Lösungen von Jod in Jodkalium von dem ionisierten durch physikalische Mittel, wie zum Beispiel durch Dialyse, getrennt werden kann, was nicht der Fall wäre, wenn wir in diesen Lösungen eine bestimmte chemische Verbindung zwischen dem Jod und den Molekülen des Jodides hätten.

2. Wir haben gezeigt, daß wir es in diesen Lösungen mit einer Adsorptionserscheinung des ionisierten Jodes von molekularem zu tun haben, eine Erscheinung, die die Bildung der Jodamikronen erklärt. Mit Hilfe einer von uns erfundenen Methode haben wir die Adsorptionsisotherme des ionisierten Jodes vom molekularen in den Jodkaliumlösungen bestimmt.

3. Durch Kataphoresemessungen, in welchen wir uns eines veränderten Apparates bedienten, haben wir die Fortbewegungsgeschwindigkeit des Jodes im elektrischen Felde gemessen und haben festgestellt, daß diese Geschwindigkeit nicht konstant ist, sondern sich mit der Natur und der Konzentration der Ionen in der Lösung ändert, so daß von einem bestimmten Ion  $J_3'$  nicht die Rede sein kann.

4. Untersuchungen über alkoholische Jodlösungen haben uns gestattet zu folgern, daß wir es mit einer Adsorptionserscheinung des ionisierten Jodes durch das molekulare zu tun haben. Wir konnten den Schluß ziehen, daß das Jod sich auch in den alkoholischen Lösungen im Zustande von Amikronen befindet, wie in den Lösungen in KJ.

5. Durch Analogie dehnen wir die für Lösungen von Jod in KJ und Alkohol anwendbaren Schlußfolgerungen auf alle Jodlösungen brauner Farbe aus, welches auch das Lösungsmittel sei.

6. Wir haben vier Methoden zur Herstellung brauner Jodlösungen in Lösungsmitteln gezeigt, die in normaler Weise violette Jodlösungen geben und haben die Beobachtung gemacht, daß der Übergang von der violetten Farbe zur braunen von einer Veränderung in der Struktur des gelösten Jodes begleitet ist. Diese Veränderung der Struktur ist im Einklang mit unserer Hypothese über die kolloide Natur des Jodes in braunen Lösungen.

7. Gestützt auf die Resultate dieser Untersuchungen schließen wir:

a) Daß sich das Jod in den Jodlösungen in metalljodidhaltigem Wasser und in gewissen organischen Lösungsmitteln in kolloidem Zustand als Amikronen befindet; für solche Lösungen von kolloidem

Charakter, welche aber keine im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen enthalten, schlagen wir den Namen von kryptokolloiden Lösungen vor.

b) Daß die nach unserer Methode aus ammoniakalischem Wasser hergestellten Jodlösungen das Jod unter der Form von Amikronen und teilweise als Ultramikronen enthalten. Sie stellen den Übergang zum rein kolloiden Zustande dar.

c) In den verdünnten Jodlösungen in alkaloidhaltigem Wasser befindet sich das Jod vollständig in der Form von Ultramikronen.

d) Die violetten Lösungen in organischen Lösungsmitteln enthalten das Jod im Zustande molekularer Dispersion. Diese sind die einzigen wahren Jodlösungen.

**Bukarest,** *Laboratorium für analytische Chemie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Mai 1934.



## Zur Struktur der Unterphosphorsäure

### [Bemerkungen zu der Arbeit von Blaser und Halpern „Die Oxydation der Unterphosphorsäure durch Brom“<sup>1)</sup>]

Von PAUL NYLÉN und OTTO STELLING

In der zitierten Arbeit von BLASER und HALPERN beschäftigen sich die Verfasser auch mit der alten Frage über die Struktur der Unterphosphorsäure, wobei ihre Schlußfolgerungen jedoch den Ansichten, die wir früher vertreten haben<sup>2)</sup>, widersprechen.

Betreffs der Molekülgröße der Säure stimmen wir insofern überein, daß wir  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  als die richtige Formel betrachten. Jedoch können wir nicht zugeben, daß die Formel  $(\text{RO})_4\text{P}_2\text{O}_2$  der sogenannten Ester der Unterphosphorsäure<sup>3)</sup> ein „hypothese freier Beweis“ für die doppelte Molekularformel ist, da, wie wir in unserer früheren Arbeit deutlich hervorgehoben haben, dieser Ester in keiner genetischen Beziehung zur Unterphosphorsäure steht. Vielmehr ist es uns gelungen, wie damals schon erwähnt wurde, durch Umsetzung von Silberhypophosphat mit Äthyljodid eine farblose Flüssigkeit zu erhalten, die in ihren Eigenschaften von obigem Ester verschieden ist. Die Molekulargewichtsbestimmungen und die nähere Beschreibung der Versuche wurden zwecks Raumersparnis nicht mitgeteilt. Ergänzend sei hier erwähnt, daß die Molekulargewichtsbestimmungen von diesem Körper mit der Formel  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{P}_2\text{O}_2$  im Einklang stehen. Der wohl sicherste Beweis für die Molekülgröße der Säure — die kryoskopischen Messungen von CORNEC, ROSENHEIM und uns<sup>4)</sup> — ist merkwürdigerweise von BLASER und HALPERN gar nicht erwähnt. Hier sei auch hinzugefügt, daß BELL und SUGDEN<sup>5)</sup> durch magnetische Messungen zu demselben Ergebnis gekommen sind.

<sup>1)</sup> B. BLASER u. P. HALPERN, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 33.

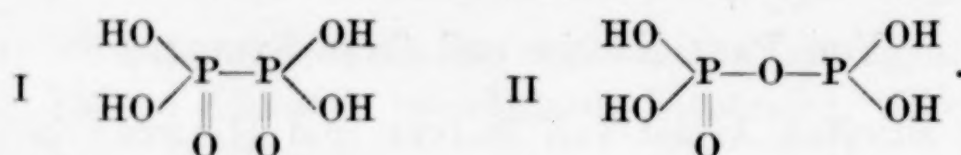
<sup>2)</sup> P. NYLÉN u. O. STELLING, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 169.

<sup>3)</sup> E. E. ARBUSOW u. B. A. ARBUSOW, Journ. prakt. Chem. **130** (1931), 103; P. NYLÉN u. O. STELLING, l. c.

<sup>4)</sup> Literatur vgl. P. NYLÉN u. O. STELLING, l. c.

<sup>5)</sup> F. BELL u. S. SUGDEN, Journ. chem. Soc. London **1933**, 48.

Den Schwerpunkt in der Arbeit von BLASER und HALPERN bildet die Untersuchung der Reaktion zwischen Unterphosphorsäure und Brom. Sie fanden, daß innerhalb eines sehr beschränkten  $p_H$ -Gebietes die Reaktion schnell und quantitativ unter Bildung von Pyrophosphorsäure verläuft. In dieser Tatsache erblicken nun BLASER und HALPERN ein wichtiges Argument nicht nur für die Molekülgröße, sondern auch für die Strukturformel II unten, während wir, auf mehrere Überlegungen gestützt, die Formel I oder die entsprechende Koordinationsformel als die wahrscheinlichste betrachteten.



Ohne die von uns angeführten allgemeinen Gründe für die Schlußfolgerung hier zu wiederholen, möchten wir nur als merkwürdig hervorheben, daß BLASER und HALPERN unseren wichtigsten Beweis — die röntgenspektroskopischen Untersuchungen — in ihrer Arbeit gar nicht erwähnen. Da durch Untersuchungen von mehreren Hunderten von Substanzen mit ganz verschiedenartigem Bau ein deutlicher und ziemlich einfacher Zusammenhang zwischen Molekülbau und Röntgenabsorptionsspektren gefunden worden ist, dürften wohl die Resultate derartiger Untersuchungen, wenigstens betreffs fester Verbindungen — und nur darüber haben wir uns geäußert — für die Struktur mehr beweisend sein, als das Studium oder richtiger das bloße Vorhandensein einer komplizierten, kinetisch gar nicht aufgeklärten Oxydationsreaktion<sup>1)</sup>. Welche Zwischenstufen hier vorliegen, wissen wir nicht, und BLASER und HALPERN scheinen auch der Ansicht zu sein, daß eine Kettenreaktion vorliegt.

Es ist ja übrigens nicht so merkwürdig, daß eine Verbindung mit der Formel I durch Brom oxydiert wird. Unter anderem ist es nämlich dem einen von uns gelungen, wie in nachfolgender Mitteilung näher beschrieben wird, eine sicher fünfwertige Phosphorverbindung unter Bedingungen, die den von BLASER und HALPERN verwendeten sehr ähneln, durch Brom schnell und quantitativ zu oxydieren, indem Phosphonameisensäure,  $\text{HOOC} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$ , in Lösungen mit  $p_H$  zwischen 4 und 11,2 innerhalb einer Minute durch

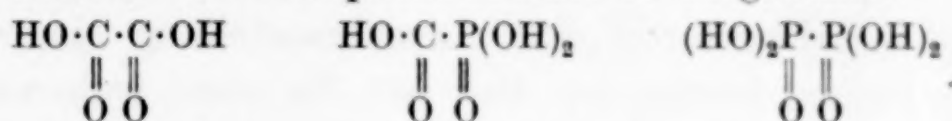
<sup>1)</sup> Die Röntgenabsorptionsmessungen ergaben in Übereinstimmung mit Formel I nur eine Absorptionskante. Wenn die Formel II richtig wäre, hätten wir zwei Kanten in einem Abstand auf der Platte von etwa 0,6 mm zu erwarten.



Brom quantitativ in Orthophosphorsäure übergeführt wird<sup>1)</sup>. Auch durch Permanganat läßt sich Phosphonameisensäure ebenso wie Unterphosphorsäure in saurer Lösung schnell oxydieren.

Auch in anderer Hinsicht sind die beiden Säuren vergleichbar: beide werden in saurer Lösung hydrolysiert und sind gegen die meisten Oxydantien, ausgenommen Brom und Permanganat, resistent. Diese Analogie bringt Formel II nicht zum Ausdruck.

Es ist naheliegend, die Oxalsäure mit den beiden in Frage stehenden Säuren des Phosphors formal zu vergleichen:



Der gemeinsame Zug der drei Formeln ist offenbar: valenzchemisch gesättigte Strukturen mit zwei negativen Gruppen, die je ein doppeltgebundenes Sauerstoffatom nebst Hydroxyl enthalten und direkt aneinander gebunden sind.

Die Tatsache, daß Unterphosphorsäure, im Gegensatz zu unterphosphoriger und phosphoriger Säure<sup>2)</sup>, gegen Salze der edlen Metalle resistent ist, läßt sich schwer mit Formel II vereinbaren, ist aber nach Formel I leicht verständlich. Außerdem ist wohl bis jetzt keine Verbindung bekannt, wo die Gruppe  $\text{—OP}(\text{OH})_2$  sicher vorkommt, wohl aber  $\text{—OP}(\text{OR})_2$ , wo R z. B. eine Alkylgruppe darstellt.

Zusammenfassend dürfen wir somit behaupten, daß die Untersuchungen von BLASER und HALPERN keine wichtigen Beweise gegen die von uns vertretene Strukturformel der Unterphosphorsäure gebracht haben und daß ihre Formel gar nicht sämtliche Eigenschaften der Säure verstehen läßt.

<sup>1)</sup> Die Tatsache, daß mit Unterphosphorsäure Pyrophosphorsäure entsteht, ist zwar wichtig, dürfte wohl aber für die Auffassung der Konstitution der Säure nicht ausschlaggebend sein. Es sei daran erinnert, daß Pyrophosphorsäure u. a. bei der Hydrolyse einiger Metaphosphate entsteht. Der eine von uns verfügt über Versuche, in denen bei der Hydrolyse eines Zersetzungsproduktes der Unterphosphorsäure über 50% des fünfwertigen Phosphors als Pyrophosphorsäure erscheint.

<sup>2)</sup> Die Behauptung von BLASER und HALPERN, daß „phosphorige Säure in saurer Lösung resistent gegen Oxydantien ist“, trifft für solche Oxydantien wie  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{HgCl}_2$  nicht zu.

*Upsala, Medizinisch-chemisches Institut der Universität.*

*Lund, Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Mai 1934.

## Die Oxydation der Phosphonameisensäure durch Brom und Permanganat

Von PAUL NYLÉN

Die Phosphonameisensäure nimmt als erstes Glied der Reihe der Phosphoncarbonsäuren eine Ausnahmestellung ein, wie es in homologen Reihen häufig der Fall ist. In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß die Phosphonameisensäure, im Gegensatz zu den höheren Homologen, nicht in freier Form, sondern nur als Salz und Ester existenzfähig ist; in saurer Lösung wird sie quantitativ in phosphoriger Säure und Kohlensäure hydrolysiert. In dieser Mitteilung sei über zwei Fälle erheblicher Reaktionsfähigkeit dieser gemäß der üblichen Strukturformel,  $\text{HOOC} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$ <sup>2)</sup>, formal gesättigten Verbindung kurz berichtet.

### Phosphonameisensäure und Brom

Nachdem Vorversuche qualitativer Art gezeigt hatten, daß Phosphonameisensäure in neutraler Lösung Brom verbrauchte, wurden die meisten quantitativen Versuche folgendermaßen durchgeführt: Aus einer geeigneten Pipette<sup>3)</sup> wurden 10 cm<sup>3</sup> etwa 0,05 n-Bromwasser (ohne oder mit KBr) zu einer Mischung von 5 cm<sup>3</sup> etwa 0,025 m-Na-phosphonformiatlösung und der betreffenden Pufferlösung gegeben. Nachdem die Lösungen eine bestimmte, in der Tabelle 1 angegebene Zeit bei Zimmertemperatur gestanden hatten (im Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen) wurden 1 cm<sup>3</sup> 1 m-KJ-Lösung und eine geeignete Menge Salzsäure zugesetzt. Das überschüssige Jod wurde dann mit 0,02 n-Thiosulfatlösung titriert.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, erfolgt die Reaktion in Lösungen mit  $p_{\text{H}} > 4$  und  $< 11,2$  innerhalb einer Minute quantitativ. Nur in Lösungen außerhalb dieser Aziditätsgrenzen verläuft die Reaktion langsamer. Im neutralen Gebiet geht die Reaktion praktisch momentan.

<sup>1)</sup> P. NYLÉN, Ber. **57** (1924), 1023 (vgl. auch P. NYLÉN, „Studien über organ. Phosphorverbindungen“. Upsala 1930).

<sup>2)</sup> Für diese Formel sprechen u. a. die Darstellungsmethoden und Eigenschaften ihrer Ester, ihre Resistenz gegen Jod und Salze der edlen Metalle, sowie Röntgenabsorptionsmessungen.

<sup>3)</sup> L. RAMBERG, Z. phys. Chem. **34** (1900), 564.



Tabelle 1

Zugesetzte Pufferlösung	Reak- tions- dauer in Sek.	Verbrauchtes Brom aus- gedrückt in cm <sup>3</sup> etwa 0,025 n-Lösung	
		ber. bei quant. Oxyd.	gefunden
25 cm <sup>3</sup> Phosphat n. SÖRENSEN, p <sub>H</sub> = 8	3	12,02	12,03
	5	12,02	12,02
	10	12,02	12,02
	60	12,02	11,97
	60	12,02	12,07
	120	12,02	12,00
25 cm <sup>3</sup> Phosphat n. SÖRENSEN, p <sub>H</sub> = 6,8	5	12,02	12,06
	60	12,02	12,04
25 cm <sup>3</sup> Phosphat n. SÖRENSEN, p <sub>H</sub> = 11,2	60	12,30	12,24
5 cm <sup>3</sup> 1 m-Natriumacetat . . . . .	60	12,30	12,27
25 cm <sup>3</sup> 1/15 m-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	60	12,30	12,36
25 cm <sup>3</sup> 1/15 m-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 5 cm <sup>3</sup> 0,1 n-HCl	60	12,30	4,66
25 cm <sup>3</sup> 1/15 m-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 10 cm <sup>3</sup> 0,1 n-HCl	60	12,30	2,30
25 cm <sup>3</sup> 1/15 m-KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + 20 cm <sup>3</sup> 1 n-HCl	60	12,30	1,40
20 cm <sup>3</sup> 0,1 n-NaOH . . . . .	60	12,30	7,67

Die Tatsache, daß quantitative Oxydation des Phosphors erfolgt, ergibt sich auch daraus, daß die Lösung nach Entfernung des Broms (im Vakuum oder mit H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) und nachfolgendem Erhitzen mit Salzsäure keine phosphorige Säure enthält.

Nachweisbares Oxydationsprodukt des Phosphors ist Orthophosphorsäure: Mit Mg-Mixtur erhält man den für H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> charakteristischen Niederschlag, der keinen Kohlenstoff enthält. Der Stickstoffgehalt des lufttrockenen Niederschlages ergibt sich zu 5,3% N, ber. für MgH<sub>4</sub>NPO<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O 5,7%. 0,3095 g Na-Phosphonformiat wurden mit Br<sub>2</sub> in Na-Acetatlösung oxydiert und die gebildete Orthophosphorsäure in üblicher Weise in Mg-Pyrophosphat übergeführt: Gef.: 0,1788 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; Ber.: 0,1794 g.

Es wurde auch eine Reihe anderer Verbindungen auf ihr Verhalten gegen Brom geprüft, und zwar Phosphonessigsäure, β-Phosphonpropionsäure, Methandiphosphonsäure, Arsonessigsäure, Dithionsäure und Monoäthylphosphit. Alle diese Verbindungen, die letzte ausgenommen, waren gegen Brom resistent. Monoäthylphosphit verbrauchte jedoch Brom sehr langsam: während 20 Minuten wurden bei p<sub>H</sub> = 8 etwa 1,5% oxydiert.

**Phosphonameisensäure und Permanganat**

Die seit langem bekannte Reaktion der Unterphosphorsäure mit Permanganat in saurer Lösung bei höherer Temperatur veranlaßte mich, auch das Verhalten der Phosphonameisensäure gegen  $\text{KMnO}_4$  zu prüfen. Es zeigte sich, daß Phosphonameisensäure in saurer Lösung schon bei Zimmertemperatur schnell und bis zu etwa 93% mit  $\text{KMnO}_4$  reagiert:

Zu einer Mischung von 5 cm<sup>3</sup> etwa 0,025 m-Na-Phosphonformiat und 10 cm<sup>3</sup> 0,05 n- $\text{KMnO}_4$  wurde die in Tabelle 2 angegebene Menge Säure zugesetzt. Die Reaktion wurde durch Zufügen von 1 cm<sup>3</sup> 1 m-KJ-Lösung und Salzsäure unterbrochen. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Thiosulfat titriert.

Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, hat man es, ebenso wie bei der bekannten Reaktion zwischen Permanganat und Oxalsäure mit einer Induktionsperiode am Anfangsstadium der Reaktion und wahrscheinlich auch mit einer Abklingperiode mit abnehmender Geschwindigkeit zu tun.

Tabelle 2

Zugesetzte Säure	Reaktionsdauer in Minuten	Verbrauchtes $\text{KMnO}_4$ in % der Theorie
1 cm <sup>3</sup> 1 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	2	8
	3	34
	4	92
	10	93
5 cm <sup>3</sup> 1 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	0,5	11
	1	72
	2	89
	3	90
	10	93
10 cm <sup>3</sup> Phosphatlösung, $\text{pH} \sim 2$ .	1	1
	5	10
	10	74
	30	93
	120	93,8

Betreffs der Eigentümlichkeit der Struktur, die diese glatte Reaktionsfähigkeit gegen Brom und Permanganat bedingt, sei auf die vorhergehende Mitteilung verwiesen.

Die Arbeit wird, insbesondere in kinetischer Richtung, fortgesetzt.

**Upsala, Medizinisch-chemisches Institut der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Mai 1934.



### Zur Theorie der Bleikammerreaktion. III.

Von W. J. MÜLLER

In dieser Zeitschrift sind in letzter Zeit eine Reihe von experimentell interessanten Abhandlungen von E. BERL mit verschiedenen Mitarbeitern zum obigen Thema erschienen<sup>1)</sup>.

Auf S. 240 geben BERL und ALTHOFF eine Zusammenfassung ihrer Resultate, welche jedoch der historischen Entwicklung der theoretischen Anschauungen über den Bleikammerprozeß nicht entspricht. Anschließend an ein Zitat aus der Arbeit von LUNGE und BERL<sup>2)</sup> geben die Verfasser tabellarisch zusammengefaßt eine Aufteilung der Bleikammerreaktion auf die verschiedenen Phasen in der Kammer. (Für das Turmsystem gelten natürlich vollkommen analoge Betrachtungen.)

Die Berücksichtigung der Phasen in der Bleikammer für den Verlauf der Bleikammerreaktion ist wesentlich jüngeren Datums. Schon FORRER (vgl. LUNGE-WAESER **2**, 1208) hat in seiner bekannten Arbeit 1922 auf die Wichtigkeit der Anwesenheit der flüssigen Phase beim Bleikammerprozeß hingewiesen. In der Folgezeit hat dann NORDENGREN in einem Vortrag die Theorie aufgestellt, daß „die Primärbildung von  $H_2SO_4$  in unmittelbarer Nähe eines Wassertropfchens schon oberhalb in dem Gasraum der das Tröpfchen direkt umgibt, erfolgen muß“. Erst in meiner Arbeit zur Theorie der Kammerreaktion<sup>3)</sup> habe ich auf Grund phasentheoretischer Betrachtungen, welche meiner technologischen Einteilung der Reaktionen<sup>4, 5)</sup> entsprungen war, eine eingehende Diskussion der phasen-

<sup>1)</sup> E. BERL u. H. H. SAENGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 113; E. BERL, H. HILLEBRAND u. K. WINNACKER, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 369; E. BERL u. F. W. ALTHOFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 225.

<sup>2)</sup> G. LUNGE u. E. BERL, Z. angew. Chemie **20** (1907), 1713.

<sup>3)</sup> W. J. MÜLLER, Z. angew. Chemie **44** (1931), 821.

<sup>4)</sup> W. J. MÜLLER, Über eine technologische Einteilung der chemischen Reaktionen und ihre Bedeutung für den chemisch-technischen Unterricht, „Die Chemische Fabrik“ **6** (1933), 333.

<sup>5)</sup> W. J. MÜLLER, Unterrichtsprobleme in Chemie und chemischer Technologie im Hinblick auf die Anforderungen der Industrie. Verlag Julius Springer, Wien, 1927.

theoretischen Möglichkeiten der Reaktion im Bleikammersystem gegeben, welche in technischen und wissenschaftlichen Kreisen allgemeine Zustimmung fand.

Es freut mich natürlich, daß auch BERL im Prinzip diese Einteilung übernimmt, allerdings ohne meine Arbeiten zu zitieren.

Eine Divergenz in den Auffassungen ergibt sich allerdings, wenn man das Schema, welches ich unter Berücksichtigung aller bekannten Tatsachen für die Gesamtheit der Kammerreaktion gegeben habe, mit denjenigen von BERL vergleicht. Die beiden Schematas sind zu Vergleichszwecken nachstehend angeführt.

Schema W. J. MÜLLER

Art der Reaktion	Reaktionsgleichung	Ort der Reaktion
I. Gasreaktion (Gasphase)	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$	in allen Teilen des Systems
II. Auflösungsreaktion (Phasengrenze gasförmig-flüssig)	a) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$	Glover, Kammern u. Reaktionstürme
	b) $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HSNO}_5$	GAY-LUSSAC, teilweise in Kammern u. Reaktionstürmen
	c) $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$	Glover, Kammern u. Reaktionstürme
III. Hydrolysenreaktion (flüssige Phase)	$\text{HNSO}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_2$	Glover, Kammern u. Reaktionstürme
IV. Oxydationsreaktion (flüssige Phase)	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	Glover, Kammern u. Reaktionstürme

Schema E. BERL

1. $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ . . . . .	trimolekular in d. Gasphase
2. $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$ . . . . .	in der Grenzfläche
3. $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{NO}_2 = \text{SO}_5\text{NH}_2$ . . . . .	" " "
4. $2\text{SO}_5\text{NH}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{NO}_2) = 2\text{SO}_5\text{NH} + \text{H}_2\text{O}(+\text{NO})$ . . . . .	gasförmig-flüssig
4b. $\text{SO}_5\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$ . . . . .	in der flüssigen Phase
5. $2\text{SO}_5\text{NH} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{SO}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	in der Grenzfläche gasförmig-flüssig
5b. $2\text{SO}_5\text{NH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{NO}_2$	in der flüssigen Phase
6. $\text{SO}_5\text{NH} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}_4$ . . . . .	" " " "

Der Unterschied liegt hauptsächlich in der Verschiedenheit der Auffassung der Reaktionen in der Grenzfläche und in der Auffassung der Reaktionen in der flüssigen Phase. Während nach meiner Auffassung an der Phasengrenze flüssig-gasförmig nur einfache Auflösungsreaktionen vor sich gehen, nimmt E. BERL auch in der Grenzfläche schon Oxydationsreaktionen und recht komplizierte Spaltungsreaktionen entsprechend den Gleichungen (4) und (5) an. Der Grund



dafür, daß ich eine direkte Wirkung von  $\text{NO}_2$  in der Grenzfläche für verfehlt halte, liegt in folgenden Tatsachen:

1. Schon aus den alten Versuchen von RASCHIG, LUNGE und BERL und BODENSTEIN geht hervor, daß die Absorptionsgeschwindigkeit von  $\text{NO}_2 + \text{NO}$  eine wesentlich größere ist als die von  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Diese Tatsache wird auch durch die schönen Absorptionsversuche von L. SZEGÖ und M. LOMBARDI<sup>1)</sup> vollständig bestätigt.

Ein weiterer chemischer Grund gegen diese Annahme ist folgender: In der in Reaktion befindlichen Flüssigkeit entwickelt sich auf alle Fälle, welche Annahmen auch zugrunde liegen mögen, Stickoxyd ( $\text{NO}$ ). Es muß also die Gasatmosphäre in der Grenzfläche immer mit  $\text{NO}$  gesättigt sein, welches dann langsam durch den Sauerstoff zu  $\text{NO}_2$  oxydiert wird. Daraus geht hervor, daß in der Gasatmosphäre in der Grenzschicht an der Flüssigkeit  $\text{NO}$  immer im Überschuß vorhanden ist, so daß bei der großen Aufnahmefähigkeit der für Kammer- und Turmprozeß in Betracht kommenden Konzentration von etwa 60—76% Schwefelsäure eine Einzelabsorption oder eine komplizierte Oberflächenreaktion mit  $\text{NO}_2$  außerordentlich unwahrscheinlich ist. Damit fällt aber die Gleichung (3) des Schemas von BERL vollständig zusammen, ganz abgesehen davon, daß die Bildung dieser Verbindung, sowie ihre außerordentlich komplizierte Weiteroxydation zur Nitrosylschwefelsäure unter Bildung von  $\text{NO}$ , auch nach den Untersuchungen von ABEL<sup>2)</sup>, außerordentlich unwahrscheinlich ist.

Was die von BERL in der Gleichung (4) und (5) immer noch als Zwischenprodukt angenommene „blaue oder violette Säure“ anlangt, muß auf die Diskussion BERL-MANCHOT<sup>3)</sup> verwiesen werden, in welcher MANCHOT mit gewichtigen Gründen darauf hinweist, daß diese blaue bzw. violette Verbindung als ein Additionsprodukt von Stickoxyd an Nitrosylschwefelsäure und nicht als ein Reduktionsprodukt der Nitrosylschwefelsäure aufzufassen ist. In dieser Beziehung kann auch darauf hingewiesen werden, daß PETERSEN in seinem Vortrag in Madrid<sup>4)</sup> betont hat, daß die Bildung einer blauen

<sup>1)</sup> L. SZEGÖ u. M. LOMBARDI, G. Chem. ind. appl. **16** (1932), 492.

<sup>2)</sup> E. ABEL, Z. Elektrochem. **39** (1933), 34.

<sup>3)</sup> BERL-MANCHOT, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 113; **210** (1933), 135; **211** (1933), 379; **213** (1933), 255; **214** (1933), 354.

<sup>4)</sup> Wird in den Berichten über den IX. Internationalen Kongreß, Madrid, erscheinen, vorläufige Mitteilung Programme Scientifique du Congreso S. 61.

bzw. einer violetten Säure, im Betrieb immer auf schwere Unregelmäßigkeiten hinweist und daß im normalen Betrieb das Auftreten einer solchen Säure, die sich ja durch ihre starke Färbung schon in sehr kleinen Konzentrationen verraten muß, niemals zu konstatieren ist. Auch L. SZEGÖ<sup>1)</sup> lehnt die Annahme der Bildung von  $\text{SNO}_5\text{H}_2$  als Zwischenprodukt ab.

Damit komme ich zu dem weiteren Teil der Formulierungen von BERL über die Reaktionen in der flüssigen Phase. Auch hier postuliert BERL die Nitrosylschwefelsäure ( $\text{HSNO}_5$ ) oder die blaue oder violette Säure ( $\text{H}_2\text{SNO}_5$ ) als Überträger des Sauerstoffes.

Ich habe schon in meiner ersten Arbeit, l. c., mit Bestimmtheit darauf hingewiesen, daß nach den Angaben von WOISIN bei Verwendung von Säure von 60° Bé, d. h. 78—80%, wo auch nach den Untersuchungen von A. HANTZSCH die Nitrosylschwefelsäure recht beständig ist, die Oxydation von  $\text{SO}_2$  verlangsamt wird, was durch die Bildung der „moussierenden Säure“, in welcher das gelöste  $\text{SO}_2$  durch Nitrosylschwefelsäure langsam reduziert wird, bewiesen ist.

Diese Tatsache, welche durch die langjährigen Erfahrungen PETERSEN's<sup>2)</sup> sicher gestellt ist, wird durch die Versuche von BERL, HILLEBRANDT und WINNACKER<sup>3)</sup> vollständig bestätigt. Das Optimum der Aufnahme von Schwefeldioxyd von theoretischen Röstgasen an Nitrosen verschiedenen Wassergehaltes, l. c. S. 374 Fig. 7, zeigen einwandfrei, daß die Aufnahme des Schwefeldioxydes ein Maximum aufweist bei ungefähr 60%iger nitroser Schwefelsäure und in 80% schon stark abgesunken ist, während andererseits bei niedrigerem Wassergehalt als 57% wiederum ein starker Abfall der Aufnahme des Schwefeldioxydes vorhanden ist. Die Folgerungen, die BERL und Mitarbeiter aus diesen Versuchen ziehen, nämlich: „Die Versuche zeigen erneut die große Bedeutung, die der Nitrosylschwefelsäure als Zwischenprodukt und Katalysator zukommt. Um eine größtmögliche Umsetzungsgeschwindigkeit zu erreichen, muß die Konzentration der die Nitrosylschwefelsäure gelöst enthaltenden Schwefelsäure so gehalten werden, daß die Nitrosylschwefelsäure ein Maximum an Labilität erreicht, ohne daß zugleich ein vollkommener Zerfall eingesetzt hat.“

<sup>1)</sup> L. SZEGÖ, ebenda, S. 62.

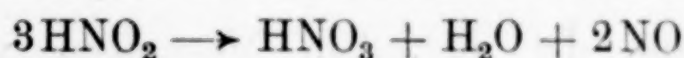
<sup>2)</sup> H. PETERSEN, l. c.

<sup>3)</sup> H. HILLEBRANDT u. K. WINNACKER, l. c.



Aus den Versuchen von HANTZSCH und BERGER<sup>1)</sup> geht hervor, daß die Nitrosylschwefelsäure bereits in der 57%igen Säure, in welcher BERL und Mitarbeiter die größte Aufnahmegeschwindigkeit gefunden haben, vollständig zerfallen ist.

Die Annahme von BERL, daß in diesem Konzentrationsbereich „ein höherer Labilitätsgrad die Nitrosylschwefelsäure zur Sauerstoffübertragung an SO<sub>2</sub> geeignet machen soll“, findet in diesen Tatsachen, sowie in den Resultaten meiner Arbeit mit FORBES und FORT über die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure<sup>2)</sup> keine Stütze. Die Tatsache, daß unterhalb dieses Konzentrationsgebietes bei ungefähr 40% ein sehr starker Abfall der Aufnahmegeschwindigkeit vorhanden ist, kann meines Erachtens am besten dadurch erklärt werden, daß in diesem Konzentrationsgebiet der Selbstzerfall der durch Hydrolyse gebildeten HNO<sub>2</sub> nach der bekannten Gleichung



schon so schnell vor sich geht<sup>3)</sup>, daß als Oxydationsmittel nur noch HNO<sub>3</sub> zur Verfügung steht, welches nach den in der gleichen Figur aufgetragenen Resultaten für die Oxydationswirkung von HNO<sub>3</sub> unter gleichen Verhältnissen ohne weiteres hervorgeht.

Damit glaube ich hinreichend bewiesen zu haben und stimme darin mit den Resultaten der Arbeit III von SZEGÖ l. c. vollständig überein, daß die katalysierende Substanz durch die Hydrolysenprodukte der Nitrosylschwefelsäure gegeben ist.

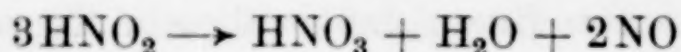
Diese Hydrolysenprodukte habe ich in meiner Arbeit, ebenso wie SZEGÖ, als HNO<sub>2</sub> bezeichnet. Daß tatsächlich HNO<sub>2</sub> als Reaktionskomponente auftritt, geht meines Erachtens nach klar hervor aus den Versuchen über die Hydrolyse der Nitrosylschwefelsäure mit FORBES und FORT, l. c. In dieser Arbeit konnten wir zeigen, daß eine Nitrosylschwefelsäurelösung unter einer Stickoxydatmosphäre zu einer etwas grünlich bis bläulich gefärbten Lösung hydrolysiert wird, wobei sowohl beim Ausgehen von einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure wie auch beim Ausgehen von einer Lösung von HNO<sub>3</sub> in Schwefelsäure derselbe Endzustand mit einer minimalen, dem Gleichgewicht unter Stickoxyd entsprechenden Konzentration an HNO<sub>3</sub> erreicht wird. Läßt man die Reaktion unter einer sorgfältigen gereinigten Stickstoffatmosphäre vor sich gehen, so entsteht entsprechend

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH u. K. BERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 321.

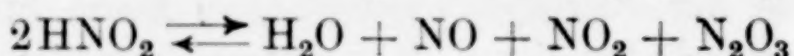
<sup>2)</sup> Z. angew. Chemie **45** (1932), 782.

<sup>3)</sup> Zu demselben Resultat kommt L. SZEGÖ in seinem Vortrag in Madrid. Vorbericht Madrid, S. 62.

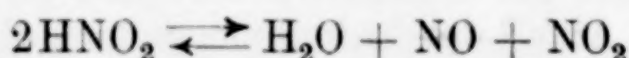
der Verschiebung des Gleichgewichtes durch das Entfernen des  $\text{NO}$ ,  $\text{HNO}_3$  zu einem wesentlichen Prozentsatz der angewandten Nitrosylschwefelsäure. Diese Reaktion kann nur so erklärt werden, daß unter diesen Umständen die oben zitierte Reaktion



vor sich geht, wodurch das Vorhandensein von  $\text{HNO}_2$  in den Hydrolysenprodukten der Nitrosylschwefelsäure einwandfrei nachgewiesen ist. Ob allerdings in dieser Lösung ein Lösungsgleichgewicht



oder



vorhanden ist, läßt sich aus den vorliegenden Literaturangaben mit Sicherheit nicht ermitteln. Über Versuche in dieser Richtung hoffe ich in kurzer Zeit berichten zu können.

Die Resultate der optischen Messungen von BERL und WINNACKER<sup>1)</sup> zeigen, daß zwischen einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in 40%iger Schwefelsäure und einer gleichkonzentrierten Lösung  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Wasser unter Stickoxyddruck ein Unterschied nicht vorhanden ist. Auch dies ist im vollkommenen Einklang mit obigen Ausführungen. Leider fehlen genaue Messungen bei Konzentrationen, wie sie in der Bleikammer vorkommen, jedoch zeigen die qualitativen Versuche in meiner Arbeit mit FORBES und FORT, l. c. S. 872, daß auch bei einer Endkonzentration von 60% die grünlich-bläuliche Farbe bei der Hydrolyse auftritt.

#### Zusammenfassung

1. Es wird festgestellt, daß E. BERL in seiner Arbeit mit F. W. ALTHOFF die von mir gegebene Einteilung der Bleikammerreaktion nach Reaktionen in den verschiedenen Phasen prinzipiell anerkennt.

2. Aus den Arbeiten von L. SZEGÖ sowie aus meinen Arbeiten und Angaben der Literatur wird erneut der Nachweis geführt, daß die Nitrosylschwefelsäure ( $\text{HSNO}_5$ ) nur eine langsame Oxydation des  $\text{SO}_2$  bewirkt und somit als Katalysator für den Bleikammerprozeß nicht in Betracht kommt.

3. Als Katalysator kommen nach den Versuchen von SZEGÖ und nach meinen Hydrolysenversuchen mit FORBES und FORT nur die Hydrolysenprodukte der  $\text{HSNO}_5$  in Betracht. Daß in diesen Hydro-

<sup>1)</sup> E. BERL u. K. WINNACKER, Z. anorg. u. allg. Chem. 112 (1920), 113ff.



lysenprodukten  $\text{HNO}_2$  als solche vorhanden ist, geht eindeutig aus unseren Hydrolysenversuchen hervor, nach welchen unter einer Stickoxydatmosphäre das Gleichgewicht in einer hydrolysierten Nitrosylschwefelsäure mit etwa 50—60% Schwefelsäuregehalt weitgehend nach der  $\text{HNO}_2$ -Seite verschoben ist, da nur wenige  $\frac{1}{10}\%$  Salpetersäure im Gleichgewicht vorhanden sind, während unter einer Stickstoffatmosphäre durch das Entfernen des  $\text{NO}$ , Salpetersäure bis zu 20% des Ausgangsstickstoffgehaltes (theoretisches Maximum 33%) auftritt.

Für das Auftreten von  $\text{H}_2\text{SNO}_5$  (blaue bzw. violette Säure) im normalen Kammerbetrieb liegen keinerlei Angaben vor, im Gegenteil, ihr Auftreten ist ein Zeichen eines schlechten Reaktionsganges, so daß auch diese Säure endgültig aus der Zahl der Katalysatoren beim Kammerprozeß zu streichen ist.

4. Ungeklärt ist der Molekularzustand der salpetrigen Säure in Lösungen des Kammer- bzw. Turmprozesses. Erst weitere Untersuchungen können hier Klarheit schaffen.

**Wien**, im Mai 1934. Institut für  $\frac{7}{4}$ chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule in Wien.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Mai 1934.

## Über die Abscheidung des Zinns mit Salpetersäure und die Verunreinigung des Zinndioxyds durch Begleitmetalle

VON WOLDEMAR TILK UND ROBERT HÖLTJE

Mit einer Figur im Text

Die quantitative Analyse vieler zinnhaltiger Legierungen wie der Bronzen u. a. läßt sich am einfachsten durch Zersetzen mit Salpetersäure durchführen. Bekanntlich adsorbiert die dabei abgeschiedene Zinnsäure meist nicht zu vernachlässigende Teile der Begleitmetalle, von denen das Zinn durch besondere Verfahren getrennt werden muß. Über die Menge der adsorbierten Fremdstoffe, sowie über die zweckmäßigste Art der Zinnabscheidung finden sich in der Literatur widersprechende Angaben. Es schien uns daher wünschenswert, durch systematische Versuche zur Klärung der Widersprüche beizutragen.

### 1. Die Abscheidung des Zinns mit Salpetersäure

Die analytischen Lehrbücher empfehlen zum Teil, nach der Zersetzung zinnhaltiger Legierungen mit  $\text{HNO}_3$  die Lösung ganz oder teilweise einzudampfen, um die Abscheidung und Filtrierbarkeit der Zinnsäure zu begünstigen<sup>1)</sup>. Dieses Verfahren ist jedoch nachteilig; denn durch das Eindampfen wird die Menge der adsorbierten Metalle stark erhöht, und ferner setzt sich dabei der Niederschlag so fest an die Gefäßwand, daß er mit mechanischen Mitteln kaum quantitativ entfernt werden kann. Nun ist von verschiedenen Autoren<sup>2)</sup> gezeigt worden, daß sich das Zinn bei richtig geleiteter Zersetzung auch ohne nachträgliches Konzentrieren der Lösung quantitativ und gut filtrierbar abscheiden läßt. Ausschlaggebend ist dabei nach BUSSE<sup>2)</sup> die Konzentration der Salpetersäure.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. ROSE-FINKENER, Handb. d. analyt. Chem. II (1871), 276, 281; C. R. FRESENIUS, Quant. chem. Analyse I (1875), 362; II (1877—1887), 552; H. u. W. BILTZ, Ausführung quant. Analysen (1930), 254.

<sup>2)</sup> E. BUSSE, Z. analyt. Chem. 17 (1878), 53; G. VERVUERT, Dissertation, München 1909. Vgl. auch W. D. TREADWELL, Lehrbuch d. analyt. Chem. II, 11. Aufl. (1927).



Diese Angaben fanden wir durch unsere Versuche bestätigt. Rauchende  $\text{HNO}_3$  zersetzt Zinn und viele Zinnlegierungen nur langsam. Setzt man jedoch wenig Wasser hinzu, so tritt stürmische Umsetzung unter Abscheidung von dichter Zinnsäure ein. Verdünnt man nach beendeter Zersetzung des Metalls mit siedendem Wasser, so erhält man einen gut filtrierbaren Niederschlag, vorausgesetzt, daß zu der rauchenden Salpetersäure anfangs nicht zu viel Wasser gesetzt wurde. Wir fanden, daß das Volumverhältnis  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.52$ ) :  $\text{H}_2\text{O}$  innerhalb der Grenzen 2:1 und 1:1 liegen muß. Am besten wählt man  $3\text{HNO}_3$  und  $2\text{H}_2\text{O}$ . Die auf das Metall einwirkende Säure besitzt dann annähernd einen Gehalt von 62%  $\text{HNO}_3$ . Um quantitative Abscheidung des Zinns zu erzielen, ist es ferner erforderlich, nach beendeter Umsetzung genügend stark zu verdünnen, und zwar so weit, daß die Lösung dann maximal 8%  $\text{HNO}_3$  enthält. Stärkere Säure wirkt lösend auf den Niederschlag.

Auf Grund eingehender Versuche empfehlen wir folgende Vorschrift zur Zersetzung von Zinnlegierungen mit Salpetersäure<sup>1)</sup>:

Die Legierung (0,5—1 g) wird in einem Becherglas mit 5 cm<sup>3</sup> rauchender  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,5$ ) übergossen. Dann fügt man bei aufgelegtem Uhrglas vorsichtig 2—4 cm<sup>3</sup> Wasser zu. Nach einiger Zeit wird die Umsetzung durch Erwärmen vervollständigt. Ist alles Metall zersetzt, so verdünnt man mit mindestens 60 cm<sup>3</sup> siedendem Wasser und hält noch 1/2 Stunde heiß. Dann filtriert man durch ein dichtes Filter. Nur ausnahmsweise ist der erste Anteil des Filtrates schwach getrübt. Gießt man ihn erneut auf das Filter, so erhält man jetzt stets ein klares Filtrat. Man wäscht mit heißem ammonitrathaltigem oder auch reinem Wasser aus. Die auf diese Weise vorgenommene Abscheidung des Zinns ist quantitativ.

## 2. Die Adsorption von Begleitmetallen durch Zinndioxyd

Um festzustellen, welche Mengen der Begleitmetalle das Zinndioxyd bei Abscheidung nach der obigen Vorschrift aufnimmt, führten wir je 2 Versuchsreihen durch, die einmal die Abhängigkeit der adsorbierten Metallmenge von der Konzentration dieses Metalls und zweitens von der vorhandenen Zinnmenge zeigen sollten. Wir beschränkten uns auf die praktisch wichtigsten Metalle Cu, Pb, Zn

<sup>1)</sup> Die Vorschrift entspricht im wesentlichen der bereits von BUSSE (l. c.) gegebenen.

und Ni<sup>1)</sup>. Eisen wird, auch wenn es nur in geringer Menge vorliegt, immer stark adsorbiert. In größerer Menge wirkt es, wie schon ROSE<sup>2)</sup> fand, lösend auf Zinndioxyd, so daß in diesem Fall die Abscheidung mit Salpetersäure nicht in Frage kommt.

Zur Durchführung der Versuche gingen wir von reinen Metallen aus<sup>3)</sup>, die einzeln abgewogen und dann gemeinsam nach der oben gegebenen Vorschrift mit HNO<sub>3</sub> zersetzt wurden. Das abfiltrierte Zinndioxyd wurde solange gewaschen, bis im Filtrat keine Spur des Begleitmetalls mehr nachweisbar war. Dann wurde der Niederschlag hoch geglüht bis zur Gewichtskonstanz. Aus dem Mehrgewicht gegenüber dem aus der angewandten Zinnmenge berechneten ergab sich die Menge des adsorbierten Metalls<sup>4)</sup>. Etwas anders verfahren wir bei den Versuchen mit Zinn und Blei. Hier wurden Legierungen angewandt, weil reines Blei sich nur langsam in konzentrierter Säure löst. Zur vollständigen Zersetzung dieser Legierungen mußte eine etwas verdünntere Salpetersäure angewandt werden als bei den übrigen Metallen. Die Menge des adsorbierten Bleies bestimmten wir direkt durch Schmelzen des SnO<sub>2</sub> mit Soda und Schwefel, Umfällen des PbS mit H<sub>2</sub>S und Wägen als PbSO<sub>4</sub>.

Eine besondere Versuchsreihe diente der Feststellung, wieweit sich die Menge des adsorbierten Metalls (Cu) durch Änderung der Lösungsbedingungen vermindern läßt. Nach BUSSE (l. c.) nimmt das SnO<sub>2</sub> nur „Spuren Kupfer“ auf, wenn die zum Lösen benutzte Säure einen Gehalt zwischen 60 und 68% besitzt. Diese Angabe fanden wir durch unsere Versuche nicht bestätigt, wie die folgende Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1

Vers.-Nr.	Angew. mg Sn	Angew. mg Cu	HNO <sub>3</sub> %	Gef. mg SnO <sub>2</sub>	Adsorb. mg Cu	Mittel mg Cu
1	99,7	497	67	129,0	1,9	1,3
2	100,7	502	67	129,3	1,2	
3	102,4	498	67	131,8	1,4	
4	101,2	495	62	129,4	0,8	

<sup>1)</sup> Auf Sn-Sb-Legierungen dehnten wir die Versuche nicht aus, weil für diese im allgemeinen andere Aufschlußverfahren vorzuziehen sind.

<sup>2)</sup> H. ROSE, Pogg. Ann. 112 (1861), 164.

<sup>3)</sup> Kontrollversuche zeigten uns, daß man praktisch die gleichen Ergebnisse erhält, einerlei ob man die Metalle als Legierung oder in reiner Form nebeneinander zersetzt.

<sup>4)</sup> Gelegentlich wurde die adsorbierte Metallmenge durch direkte Bestimmung kontrolliert.



Tabelle 1 (Fortsetzung)

Vers.- Nr.	Angew. mg Sn	Angew. mg Cu	HNO <sub>3</sub> %	Gef. mg SnO <sub>2</sub>	Adsorb. mg Cu	Mittel mg Cu
5	98,5	505	56	127,4	1,9	1,7
6	99,7	500	56	128,3	1,4	
7	102,3	502	50	131,9	1,6	1,1
8	100,3	506	50	128,2	0,6	
9	96,2	514	50	123,5	1,0	
10	101,4	511	38	132,1	2,7	2,1
11	102,2	496	38	132,6	2,3	
12	98,4	497	38	126,6	1,4	
13	102,8	502	38	132,7	1,8	
14	101,8	498	62	134,2	4,0	4,8 (eingedampft)
15	100,3	504	62	134,0	5,3	
16	100,6	505	62	134,6	5,5	
17	102,3	492	62	135,5	4,5	
18	99,6	25 cm <sup>3</sup>	62	126,9	0,3	0,4
19	104,3	Lösung	62	133,1	0,6	
20	100,9	= 503 mg	62	128,5	0,4	
21	102,4	Cu	62	130,2	0,2	
22	100,0	500	62	—	—	1,4 (interpol. aus Fig. 1 A S. 318)

Bei allen Versuchen wurden annähernd gleiche Metallmengen angewandt. Zersetzt wurde mit je 8 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> der angegebenen Konzentration. Weiterbehandlung nach der S. 315 gegebenen Vorschrift. Man erkennt aus Versuch 1—9, daß die adsorbierte Cu-Menge praktisch konstant ist, wenn der Säuregehalt zwischen 50 und 67% liegt. Bei Anwendung verdünnterer Säure (Versuch 10 bis 13) wird mehr Cu adsorbiert. Das SnO<sub>2</sub> ist dann auch schlecht filtrierbar und schwer auszuwaschen. Bei einem Versuch mit 30%iger HNO<sub>3</sub> fiel die Zinnsäure in einer derart schlecht filtrierbaren Form aus, daß auf eine Weiterverarbeitung verzichtet wurde. Bei Versuch 14—17 wurde nach dem Lösen auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne gedampft und dann mit verdünnter HNO<sub>3</sub> aufgenommen. Die aus der Schale durch Wischen nicht entfernbaren Niederschlagsreste wurden durch Behandeln mit Na<sub>2</sub>S gelöst und für sich bestimmt. Wir fanden dabei: 0,5, 0,1, 0,3, 0,6 mg SnO<sub>2</sub>. Die Versuche zeigen, daß durch das Einengen die Menge des adsorbierten Cu um mehr als das Dreifache erhöht wird<sup>1)</sup>.

Bei Versuch 18—21 wurde das Zinn zunächst für sich mit HNO<sub>3</sub> behandelt und das Cu erst nach beendeter Zersetzung in Form von

<sup>1)</sup> Zu ähnlichen Ergebnissen kam SALVADOR DEL MUNDO bei der Analyse von Weißmetallen und Bronzen. Philippine Journ. Science 43 (1930), 403.

Kupfernitratlösung zugefügt. Unter diesen Bedingungen wird weniger Cu adsorbiert; das Zinnoxid wird also nur dann stark verunreinigt, wenn es das Begleitmetall während seiner Entstehung aufnehmen kann, eine Bedingung, die beim Lösen von Legierungen erfüllt ist.

Die Versuche über den Einfluß der Metallmengen auf die Adsorption sind zwecks Raumersparnis in den Figg. 1A und 1B zusammengefaßt. Fig. 1A zeigt die Abhängigkeit des Adsorbierten von der Menge des vorhandenen Zinns (angewandt 500 mg Begleitmetall).

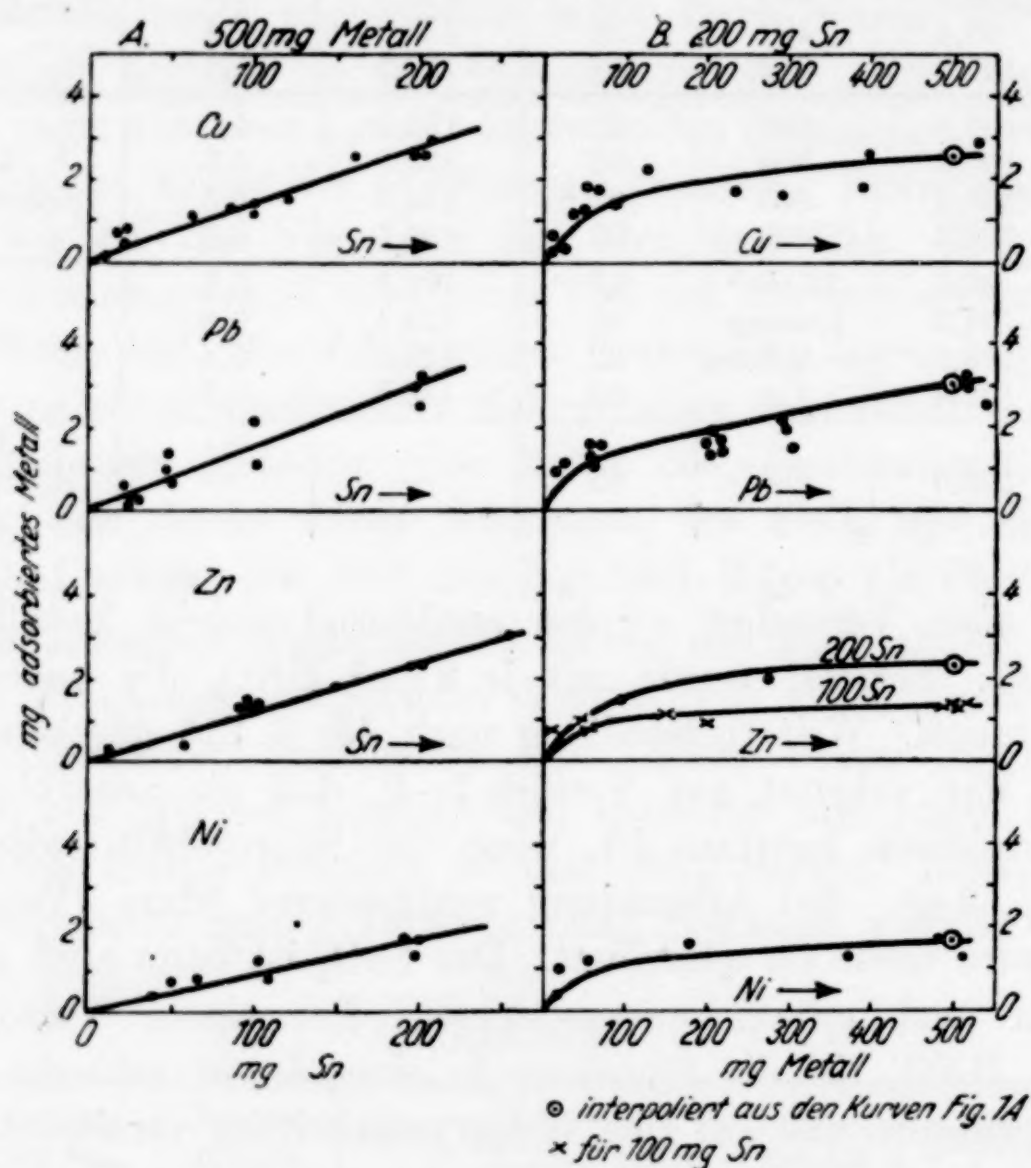


Fig. 1

Man findet, wie zu erwarten, linearen Anstieg. Cu, Pb und Zn werden gleich stark, Ni wird etwas weniger adsorbiert. Bei Fig. 1B ist die Zinnmenge konstant (200 mg) und die Menge des Begleitmetalls schwankt. Auch hier ergibt sich das zu erwartende Bild: relativ starke Adsorption bei geringen Metallmengen und dann immer flacheres Ansteigen der Kurven.

### 3. Gleichzeitige Gegenwart mehrerer Metalle

Zur Vervollständigung der Ergebnisse führten wir einige Versuche aus, bei denen neben Sn gleichzeitig Cu und Ni oder Cu und



Zn angewandt wurden. Das  $\text{SnO}_2$  wurde nach dem Auswaschen mit Soda und Schwefel geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und die Lösung zur Abscheidung von gelöstem Cu mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  entfärbt. Die abgeschiedenen Sulfide wurden gelöst, auf elektrolytischem Wege getrennt und bestimmt. Das Ergebnis enthält Tabelle 2.

Tabelle 2

Angewandt: I. 0,2 g Sn + 0,5 g Legierung mit: 54,0% Cu, 45,4% Ni, 0,6% Fe  
 II. 0,2 g Sn + 0,5 g Legierung mit: 41,9% Cu, 58,1% Zn, Spuren Fe  
 III. 0,2 g Sn + 0,25 g Cu + 0,25 g Zn

Gefunden im $\text{SnO}_2$	I.		II.		III.	
mg Cu	1,5	1,6	0,9	1,0	1,1	0,9
mg Ni	0,4	0,5	—	—	—	—
mg Zn	—	—	0,5	0,8	0,4	0,6
mg Fe	3,3	2,7	0,2	0,3	—	—

Man erkennt, daß unter diesen Bedingungen das Cu stärker adsorbiert wird als Ni oder Zn. Das in geringer Menge vorhandene Fe geht fast vollständig in den Zinn-Niederschlag. Es ergibt sich ferner, daß man bei Legierungen wie Bronze, die Cu als Hauptbestandteil enthalten, die Adsorption von Zn, Ni und Pb wohl immer vernachlässigen kann.

Aus den in Fig. 1 enthaltenen Versuchen wurde die folgende Tabelle 3 gewonnen, mit deren Hilfe sich annähernd abschätzen läßt, mit welchen Verunreinigungen des  $\text{SnO}_2$  man bei Einhaltung der obigen Arbeitsweise zu rechnen hat.

Tabelle 3

$a$  g Sn adsorbieren bei Gegenwart von  $b$  g Metall (Cu, Zn, Pb) ungefähr  $a \cdot x$  mg des Metalls<sup>1)</sup>

$b$ g Metall $x$	0,01 2	0,05 6	0,1 7	0,2 9	0,5 13
---------------------	-----------	-----------	----------	----------	-----------

Z. B. adsorbieren hiernach 0,2 g Sn bei Gegenwart von 0,2 g Cu  $9 \cdot 0,2 = 1,8$  mg Cu. Das aus 0,5 g von Bronzen mit 5—10% Sn abgeschiedene  $\text{SnO}_2$  nimmt ungefähr 0,3—0,6 mg Cu auf, entsprechend 0,06—0,12% der Einwaage.

<sup>1)</sup> Für Ni beträgt die adsorbierte Menge etwa  $\frac{2}{3}$  der nach der Tabelle berechneten.

### Zusammenfassung

1. Durch systematische Versuche wird festgestellt, daß bei der quantitativen Analyse von Zinnlegierungen, aus denen das Zinn mit Salpetersäure abgeschieden wurde, das vielfach empfohlene Eindampfen der salpetersauren Lösung unzweckmäßig ist, da hierbei das  $\text{SnO}_2$  durch die Begleitmetalle sehr stark verunreinigt wird. Dagegen erhält man einen reineren, analytisch leicht zu verarbeitenden Niederschlag, wenn das Metall nach einer Vorschrift von Busse mit möglichst konzentrierter  $\text{HNO}_3$  zersetzt wird.

2. Es wird untersucht, welche Mengen der Begleitmetalle (Cu, Pb, Zn, Ni) durch den  $\text{SnO}_2$ -Niederschlag aufgenommen werden. Dabei wird die Menge aller angewandten Metalle systematisch variiert, so daß sich aus den Versuchsergebnissen entnehmen läßt, mit welchen Verunreinigungen des  $\text{SnO}_2$  man in praktisch wichtigen Fällen zu rechnen hat.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. O. BRUNCK danken wir für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse und die Bewilligung von Institutsmitteln.

**Freiberg i. S.,** *Chemisches Laboratorium der Bergakademie.*

**Danzig-Langfuhr,** *Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 1934.